

Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur kalorimetrischen Messung von Adsorptionsenthalpien an Einkristallen

Design and testing of an apparatus for single crystal adsorption calorimetry



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und Physikalische Chemie

***Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur kalorimetrischen
Messung von Adsorptionsenthalpien an Einkristallen***

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Schießer
aus Karlstadt am Main

Referent: Prof. Dr. R. Schäfer
Korreferent: Prof. Dr. P. Claus
Tag der Einreichung: 19. Mai 2011
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2011

Darmstadt 2011

D 17

So eine Arbeit wird eigentlich
nie fertig. Man muss sie für
fertig erklären, wenn man nach
Zeit und Umständen das
Mögliche getan hat.

*(Johann Wolfgang von Goethe,
Italienische Reise)*

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zum Studium der Adsorptionseenthalpien von Sondenmolekülen an Einkristalloberflächen mittels Mikrokalorimetrie in Abhängigkeit ihres Bedeckungsgrades aufgebaut und erprobt. Damit konnten die Adsorptionswärmen von Benzol und CO auf einer Platin(111)-Kristalloberfläche bei 300K bestimmt werden. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines eigens hierfür entwickelten, gepulst betriebenen Gasdosierers. Dieser kann sowohl Gase als auch Dämpfe von Flüssigkeiten dosieren, welche einen Dampfdruck von größer 0,1 mbar bei 300K besitzen. Zusammen mit einem hoch empfindlichen, auf dem Effekt der Pyroelektrizität basierenden, Mikrokalorimeter (9 μm dünne β -Polyvinylidendifluorid-Folie) konnten die Adsorptionswärmen gemessen werden. Die Adsorption von Benzol auf einer 2 μm dünnen Platin(111)-Folie liefert einen bedeckungsgradabhängigen Verlauf der Adsorptionseenthalpien von $(199 - 77\theta - 51\theta^2)$ kJ/mol, mit einer Sättigungsbedeckung von $2,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Für das System CO/Pt(111) nimmt die Adsorptionseenthalpie mit dem Bedeckungsgrad annähernd linear mit $(138 - 63\theta)$ kJ/mol im Bereich von $0 < \theta < 0,9$ ab, gefolgt von einem rapiden Abfall auf 45 kJ/mol bei der Sättigungsbedeckung von $7,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Die Adsorptionseenthalpien werden in Zusammenhang mit experimentellen Studien zur Thermodesorption diskutiert und mit quantenchemischen Untersuchungen verglichen.

Außerdem wurde die Desorptionskinetik bei der Sättigungsbedeckung untersucht. Mit Hilfe eines kinetischen Modells konnten der Desorptionsprozess bei der Sättigungsbedeckung von CO und Benzol auf Pt(111) beschrieben, und so die Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Daraus lassen sich nicht nur Freie Aktivierungseenthalpien der Desorption gewinnen, sondern auch die entsprechenden präexponentiellen Faktoren ableiten. Dabei zeigt sich, dass vor allem bei der Sättigungsbelegung von CO auf Pt(111) ein stark eingeschränkter Übergangszustand vorliegt, was in Übereinstimmung mit bereits vorhandenen Thermodesorptionsstudien ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Verwandte Arbeiten und Stand der Technik	9
2.1	Desorptionsspektroskopie	9
2.2	Clausius-Clapeyron	12
2.3	Mikrokalorimetrie	13
3	Aufbau der Messapparatur	17
3.1	Überblick über das Vakuumsystem	17
3.2	Das UHV-System	18
3.2.1	Die Präparationskammer	20
3.2.2	Die Messkammer	23
3.3	Elektronische Verschaltung	25
4	Voruntersuchungen	27
4.1	Charakterisierung des Kalorimeters	27
4.2	Betriebseigenschaften des Gasdosierers	30
5	Experimentelle Durchführung	33
5.1	Montage des Einkristalls	33
5.2	Probenreinigung	34
5.3	Durchführung der Messung	35
6	Ergebnisse und Diskussion	37
6.1	Benzol auf Pt(111)	37
6.1.1	Haftkoeffizient	37
6.1.2	Desorptionskinetik bei $\theta > 0,8$	39
6.1.3	Mikrokalorimetrie	42
6.2	CO auf Pt(111)	45
6.2.1	Haftkoeffizient	45
6.2.2	Mikrokalorimetrie	46
7	Zusammenfassung und Ausblick	51
	Literaturverzeichnis	53

1 Einleitung

Über die Adsorption erfuhr der wissbegierige Zeitgenosse im Meyers Konversations-Lexikon von 1888: „Übrigens besitzen alle festen Körper die Eigenschaft, die sie umgebenden Gase an ihrer Oberfläche zu verdichten.“

Dass Gase an Festkörpern adsorbieren können, zeigten bereits 100 Jahre zuvor unabhängig voneinander C. W. Scheele (1773) und F. Fontana (1777), indem sie Holzkohle in einer Retorte erhitzen und dabei feststellten, dass eine große Menge Luft austrat, welche beim Abkühlen wieder von der Kohle aufgenommen wurde. T. de Saussure^[1] studierte 1814 dieses Verhalten systematisch und entdeckte, dass die aufgenommene Gasmenge sowohl von der Art des Gases als auch von der inneren Oberfläche des verwendeten Adsorbens (Holzkohle, Meeresschaum usw.) abhing. Er stellte außerdem fest, dass er die bei der Adsorption entstehende „Bindung“ nicht nur durch Hitze, sondern auch mit Hilfe eines Vakuums, erzeugt durch eine Luftpumpe, „aufheben“ konnte.

Bis dahin war die Energetik der Adsorption unerforscht, weshalb P. A. Favre^[2] (und kurze Zeit später auch P. Chappuis^[3]) um 1874 das erste Kalorimeter zur Messung von Adsorptionswärmen baute. Er führte Experimente zur Adsorption von verschiedenen Gasen an Kohle durch, um die von T. de Saussure beobachtete „bemerkliche Wärme“, die während des Adsorptionsprozesses frei wird, zu quantifizieren. Dabei stellte er fest, dass die Adsorptionswärmen stets größer waren als die Verdampfungswärmen der eingesetzten Gase. Da die adsorbierte Gasmenge relativ groß im Vergleich zu dem Volumen des Adsorbens war, bestand bis dato die Vorstellung, dass die adsorbierten Teilchen durch eine der Gravitation ähnlichen Kraft „verdichtet“ werden und so Schichten über der Oberfläche bilden. Diese Schichten sollten, in Analogie zur Erdatmosphäre, „dünner“ werden, je weiter man sich von der Oberfläche entfernte.

Erst im Zuge der industriellen Glühlampenfertigung um das Jahr 1910 verbesserte sich die Vakuumtechnik, vor allem mit der Erfindung der Quecksilber-Diffusionspumpe von W. Gaede (1915) und deren Weiterentwicklung durch I. Langmuir (1916). Dies gab I. Langmuir zusammen mit seiner Assistentin K. Blodgett die Möglichkeit, das eben geschilderte, empirische Bild über die Adsorptionsschichten zu revidieren. Sie bewiesen in einer Vielzahl von Experimenten, dass sich nur eine einzige monomolekulare Schicht (Monolage) bei der Adsorption ausbildet und sich die Rate r_{ads} der Adsorption von Gasteilchen durch die kinetische Gastheorie beschreiben lässt:

$$r_{\text{ads}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot p \quad (1.1)$$

Hier ist m die Masse des Gasteilchens, k_B die Boltzmannkonstante sowie T und p die Temperatur bzw. der Druck des Gases. Die Gleichung setzt voraus, dass alle auf die Oberfläche treffenden Gasteilchen direkt adsorbieren und sich noch keine komplette Belegung der Oberfläche, genannt Monolage, ausgebildet hat. Aus der letzt genannten Gleichung wird ersichtlich, dass Gase wie sie in der Atmosphäre vorkommen bei einem Druck von 10^{-6} mbar nur ungefähr eine Sekunde brauchen, um eine solche Monolage aufzubauen. Daraus leitet sich auch ab, warum für Adsorptionsexperimente ein entsprechend gutes Vakuum benötigt wird. Die Bedeckungsgradabhängigkeit von Adsorptionswärmen wurde erstmalig von J. K. Roberts^[4] 1935 am System Wasserstoff/Wolfram bestimmt. Der eingesetzte dünne Wolframdraht diente zum einen als Adsorbens und fungierte gleichzeitig als Widerstandsthermometer, so dass die Temperaturänderung erfasst werden konnte während die Menge des Wasserstoffes kontinuierlich erhöht wurde.

Da es lange Zeit nicht möglich war Drücke kleiner $1 \cdot 10^{-7}$ mbar zu messen, stellte L. Apker^[5] im Jahre 1948 eine neue Methode vor, bei der ein Filament durch schnelles Heizen (Flash) von den anhaftenden Adsorbaten befreit wurde, so dass der Druck im Rezipienten soweit anstieg, dass er mit den damaligen Ionisationsdruckmessköpfen detektiert werden konnte. Durch Variation der Wartezeit zwischen den Heizprozessen konnte die Zeitdauer bis zum Erreichen der Monolage auf dem Filament bestimmt werden und damit eine Aussage über die Qualität des Vakuums getroffen werden. Diese etwas umständliche und zeitintensive Methode wurde wenig später durch das von R. T. Bayard und D. Alpert verbesserte Vakuummessgerät verdrängt. H. D. Hagstrum^[6], welcher auf dem Gebiet der Massenspektrometrie forschte, setzte Apkers Methode ein und erkannte, dass die Restgase in der Vakuumapparatur bei verschiedenen Temperaturen desorbierten. In der Auftragung der Partialdrücke gegen die Temperatur erkannte er unterschiedliche Peaks - die Geburtsstunde der Desorptionsspektroskopie.

Zwischen dem Ende der 50er und Anfang der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts fand, vor allem durch die zunehmende Verbreitung der Halbleitertechnik (und dem dafür benötigten Vakuum) getrieben, eine rasante Entwicklung in der Vakuumtechnik statt. Rezipienten aus Edelstahl mit Metalldichtungen führten zu einer zunehmenden Verdrängung der Glasapparaturen, vor allem aufgrund ihrer größeren Flexibilität. Auch neue Pumpentypen, wie die Turbomolekularpumpe, trugen zu einer Verbreitung der Vakuumtechnologie bei.

Seit dem Anfang der 1960er Jahre fanden Desorptionsuntersuchungen zunehmend an Einkristallen statt - genau so wie dies I. Langmuir bereits im Jahr 1922 anregte:

„... let us confine our attention mainly to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies.“^[7]

Zusammen mit den Desorptionsuntersuchungen an Einkristallen entwickelten sich auch die kinetischen Modelle, mit denen die erhaltenen Spektren interpretiert werden können (vgl.

Kap. 2.1). Das grundlegende Problem der desorptionskinetischen Bestimmung der Adsorptionseenthalpien liegt jedoch darin, dass sie nur möglich ist, solange keine irreversible Adsorption auftritt. Um jedoch solche Systeme untersuchen zu können, ging auch die Mikrokalorimetrie zu geordneten, wohldefinierten Einkristallen über (vgl. Kap. 2.3). In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts gelang es erstmalig der Gruppe um D. A. King die Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionswärmen von verschiedenen Gasen auf dünnen Einkristallfolien bei Raumtemperatur zu messen. Zehn Jahre später konnte die Gruppe um C. T. Campbell die Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionswärmen von größeren organischen Molekülen wie Benzol und Naphtalin auf Pt(111) bei Raumtemperatur studieren. Vor kurzem entwickelte dieselbe Gruppe ihren Aufbau weiter, so dass auch die Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionswärmen bei tiefen Temperaturen von bis zu 100 K untersucht werden können.^[8] Dass das Verständnis der auf Einkristallen ablaufenden Prozesse dazu beitragen kann, auch komplexere Sachverhalte zu verstehen, zeigen die Untersuchungen von G. Ertl *et al.*^[9,10] Bis heute sind allerdings nur wenige Daten für Adsorptionseenthalpien und deren Bedeckungsgradabhängigkeit auf Einkristallen verfügbar, obwohl diese Daten nicht nur für die Verbesserung von quantenchemischen Rechnungen wichtig sind, sondern auch für andere Disziplinen wie Sensortechnik, Halbleitertechnik, sowie für elektrochemische und elektrokatalytische Vorgänge von großem Interesse sind.^[11]

In Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Apparatur aufgebaut, mit welcher Adsorptionseenthalpien von Gasen und von Substanzen mit niedrigem Dampfdruck mikrokalorimetrisch bestimmt werden können. Zur Erprobung der Apparatur wurden die beiden Systeme CO/Pt(111) und Benzol/Pt(111) untersucht. Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht (Ref. 12,13).

2 Verwandte Arbeiten und Stand der Technik

Im Folgenden soll auf drei verschiedene Methoden zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie auf Einkristalloberflächen eingegangen werden. Wie bereits in der Einleitung angedeutet ist ein gutes Vakuum essentiell, um Adsorption von Fremdmolekülen während des Experimentes zu vermeiden und somit die Untersuchung von Adsorptionsvorgängen gewünschter Substanzen zu ermöglichen. So haben alle Methoden die Gemeinsamkeit, dass sie bei einem Druck von $<1 \cdot 10^{-9}$ mbar, also unter Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen, stattfinden müssen. Die klassische Methode, die zunächst vorgestellt wird, ist die thermische Desorption. Hier soll kurz auf die Grundlagen der verwendeten kinetischen Modelle eingegangen werden, da sie für das Verständnis der Diskussion der Ergebnisse in Abs. 6.2.2 notwendig sind. Die zweite Methode benutzt die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Als letzte Methode wird auf die direkte Bestimmung der Adsorptionsenthalpie mittels Mikrokalorimetrie eingegangen, welche die Grundlage dieser Arbeit bildet.

2.1 Desorptionsspektroskopie

Am Anfang eines Desorptionsexperimentes wird der Probe zunächst bei tiefer Temperatur eine definierte Dosis des Adsorptivs angeboten. Daraufhin wird die Temperatur T der Probe stetig erhöht, so dass es zur thermischen Desorption kommt. In der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wird hierzu die Probe üblicherweise mit Hilfe einer Widerstandsheizung oder aber auch über einen Elektronenstrahl oder Laser (LITD)¹ erhitzt. Über den Erhalt der Teilchenzahl im Gesamtsystem

$$\frac{dN_g}{dt} + \frac{N_g \cdot S_{\text{eff}}}{V} = \frac{dN_{\text{des}}}{dt}, \quad (2.1)$$

kann man die Teilchen in der Gasphase N_g mit der Anzahl der desorbierenden Teilchen N_{des} verknüpfen. Durch das effektive Saugvermögen S_{eff} und das Volumen V der Apparatur wird die charakteristische Abpumpzeit $\tau_p = V/S_{\text{eff}}$ bestimmt. Diese einfache Beschreibung des Systems setzt voraus, dass keine Readsorption bzw. keine Adsorption an den Wänden der Apparatur stattfindet.

Wie man sieht, ist für hohe Pumpraten ($\tau_p \rightarrow 0$) die Desorptionsrate proportional zur Teilchenanzahl in der Gasphase und damit zum Druck in der Apparatur. Für hinreichend große Saugleistung des Vakuumsystems der Apparatur wird durch ein Massenspektrometer der Partialdrucks der desorbierenden Komponente gemessen. Die Desorptionsrate r_{des} kann, wenn

¹ Laser induzierte thermische Desorption

keine lateralen Wechselwirkungen auftreten und die Desorption direkt erfolgt, mit einer einfachen Ratengleichung und der Arrhenius-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beschreibt, ermittelt werden. Führt man zusätzlich den Bedeckungsgrad θ ein, welcher das Verhältnis der Anzahl an adsorbierten Teilchen N_{ads} zur Gesamtanzahl an Oberflächenatomen des Adsorbens $N_{\text{Oberfl.}}$ ausdrückt, erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung

$$r_{\text{des}}(\theta, t) = -\frac{d\theta}{dt} = v(\theta) \cdot \theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)}{R \cdot T(t)}\right), \quad (2.2)$$

wobei v der präexponentielle Faktor, n die Ordnung der Desorption und $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ die Aktivierungsenergie ist.

Anhand der Gleichung ist ersichtlich, dass aus Desorptionsspektren prinzipiell die Aktivierungsenergie für die Desorption zugänglich ist. Da die nicht-dissoziative Chemisorption meist mit einer vernachlässigbaren Energiebarriere stattfindet, kann die Adsorptionsenthalpie ($\Delta H_{\text{ads}} = E_{\text{A}_{\text{des}}} + RT/2$) auf diesem Weg ermittelt werden, sofern die kinetischen Desorptionsparameter bekannt sind.^[14–16] Da gerade diese letzte Bedingung schwierig zu erfüllen ist, gab es stets Bemühungen Methoden zu entwickeln, um möglichst viele der für die Desorption entscheidenden kinetischen Parameter zu bestimmen.

Redhead Methode

Arbeitet man mit einer konstanten Aufheizrate $\beta = dT/dt$ (meist wenige Kelvin pro Sekunde) und geht man ferner davon aus, dass $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ und v bedeckungsgradunabhängig sind, lässt sich folgender Zusammenhang für die Temperatur des Desorptionsmaximums T_{max} aus Gl. 2.2 ableiten:^[17]

$$\frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{n v}{\beta} \theta^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}}{R \cdot T_{\text{max}}}\right). \quad (2.3)$$

Für den Fall einer Desorption 1. Ordnung ergibt die Auftragung von $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ gegen T_{max} zwischen $10^8 \text{ K}^{-1} < v/\beta < 10^{13} \text{ K}^{-1}$ in sehr guter Näherung einen linearen Zusammenhang, wie er von P. Redhead gefunden wurde:

$$E_{\text{A}_{\text{des}}} = RT_{\text{max}} \left[\ln\left(\frac{v T_{\text{max}}}{\beta}\right) - 3,46 \right]. \quad (2.4)$$

Der Vorteil der Methode liegt eindeutig darin, dass man die Aktivierungsenergie für die Desorption $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ aus einem einzigen Spektrum anhand der Temperatur des Peakmaximums T_{max} ablesen kann. Der präexponentielle Faktor v muss bei dieser Methode allerdings be-

kannt sein. Da jedoch im allgemeinen $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ und v Funktionen von θ sind, kann die Redhead Methode nur zur einfachen Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Desorption herangezogen werden. Etwas aufwendiger, dafür aber genauer, ist die Methode nach Taylor und Weinberg.

Taylor und Weinberg Methode

Für diese Methode ist es notwendig mehrere Spektren unter Variation von β oder der Anfangsbedeckung aufzunehmen. Durch Logarithmieren von Gl. 2.2 erhält man:

$$\ln(r_{\text{des}}) = \ln(v(\theta)) + \ln(\theta) \cdot n - \frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)}{R \cdot T(t)}. \quad (2.5)$$

Zur Berechnung der Bedeckung bei einer bestimmten Temperatur T nutzt man aus, dass diese bei konstanter Heizrate β proportional zu $\int_T^\infty r_{\text{des}} dT$ ist. Für verschiedene Bedeckungsgrade wird $\ln(r_{\text{des}})$ gegen $1/T$ aufgetragen und man erhält aus der Steigung $E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)$. Da hierbei nur eine einzige Annahme getroffen wird, nämlich dass sich die Desorptionsordnung n nicht ändert, liefert diese Methode ein deutlich besseres Bild vom Desorptionsprozess.

Habenschaden und Küppers Methode

Die von Habenschaden und Küppers^[18] entwickelte Methode geht von der logarithmierten Gl. 2.2 und von einer konstanten Heizrate β aus:

$$\ln\left(\frac{r_{\text{des}}}{\theta^n}\right) = -\frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)}{R \cdot T} + \ln\left(\frac{v(\theta)}{\beta}\right). \quad (2.6)$$

Differenziert man diese Gleichung nach $(1/T)$, so ergibt sich:^[15]

$$\frac{d \ln(r_{\text{des}}/\theta^n)}{d(1/T)} = -\frac{E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)}{R} + \frac{d\theta}{d(1/T)} \cdot \left[\frac{\partial \ln(v(\theta)/\beta)}{\partial \theta} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E_{\text{A}_{\text{des}}}(\theta)}{\partial \theta} \right) \right]_T. \quad (2.7)$$

Wie man an dem Ausdruck sieht, kann die Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Desorption aus einer Auftragung von $\ln(r_{\text{des}}/\theta^n)$ gegen $1/T$ ermittelt werden, sofern der zweite Summand Null ist, also die Bedeckungsgrad- bzw. Temperaturänderung infinitesimal klein ist und folglich $E_{\text{A}_{\text{des}}}$ und v als konstant angesehen werden können. Diese Bedingung ist ausreichend erfüllt, wenn sich die Bedeckung aufgrund des Desorptionsprozesses nur um wenige Prozent der Anfangsbedeckung verringert. Deshalb werden in der Praxis mehrere TDS-Spektren mit verschiedenen Anfangsbedeckungen aufgenommen und der

Anstieg der Niedertemperaturflanke ausgewertet.² Unter der Annahme, dass sich die Desorptionsordnung des Prozesses nicht ändert, kann so aus der Auftragung sowohl die Aktivierungsenergie für die Desorption, als auch der präexponentielle Faktor bestimmt werden. Es muss also, wie in der zuvor beschriebenen Taylor und Weinberg Methode, nur die Desorptionsordnung festgelegt werden.

Neben den hier kurz aufgezeigten Methoden zur Auswertung von TDS-Daten gibt es noch weitere Verfahren, die in der Literatur gegenübergestellt sind.^[19] Es zeigt sich, dass sich mit relativ geringem Aufwand, im Rahmen der gemachten Näherungen, wichtige Größen wie die Adsorptionsenthalpie bestimmen lassen.

Der im Nachfolgenden beschriebene Weg zur Ermittlung der Adsorptionsenthalpien ist mit ähnlichem experimentellen Aufwand verbunden, hat jedoch den Vorteil, dass keine kinetisches Modell notwendig ist.

2.2 Clausius-Clapeyron

Beschreibt man den Adsorptions-Desorptions-Prozess als chemisches Gleichgewicht, kann dieser mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung ausgedrückt werden:

$$-\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\ominus}}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln p/p^{\ominus}}{\partial T} \right)_{\theta}. \quad (2.8)$$

Dabei ist p der Dampfdruck über dem Substrat und p^{\ominus} der Standarddruck. Durch Aufnehmen der Adsorptionsisotherme unter Variation der Substrattemperatur können aus den Messdaten die Gleichgewichtsdampfdrücke bestimmt werden, welche notwendig sind, um bei verschiedenen Temperaturen eine äquivalente Bedeckung zu erzielen. Durch Auftragung von $\ln(p_{\theta=\text{konst.}})$ gegen $1/T$ für die einzelnen Isosteren kann aus den so erhaltenen Geraden, entsprechend der integrierten Form von Gl. 2.8

$$\ln(p/p^{\ominus}) = \text{konst.} - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\ominus}}{RT}, \quad (2.9)$$

die differentielle isosterische Standardadsorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{ads}}^{\ominus}$ abgelesen werden. Sofern keine Aktivierungsenergie für die Adsorption vorliegt, ist die Adsorptionsrate (Gl. 1.1) unter Einführung eines bedeckungsgradabhängigen Haftkoeffizienten $s(\theta)$ gegeben durch:

$$r_{\text{ads}} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi k_B T/m}} \cdot s(\theta). \quad (2.10)$$

² engl. Bezeichnung: threshold thermal desorption spectroscopy (TTDS)

Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht ($r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$) kann so mit Gl. 2.2 der bedeckungsgradabhängige präexponentielle Faktor $v(\theta)$ bestimmt werden, falls der Haftkoeffizient bekannt ist.

Sowohl die Bestimmung der Adsorptionseenthalpien aus Desorptionsexperimenten als auch aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung können nur angewendet werden, wenn signifikante Desorptionsraten vorhanden sind. Diese grundlegende Einschränkung trifft nicht auf die im Folgenden behandelte direkte Bestimmung der Adsorptionseenthalpie mittels Mikrokalorimetrie zu.

2.3 Mikrokalorimetrie

Auch wenn die Adsorption ein exothermer Prozess ist, wird die bei der Adsorption freiwerdende Wärme q für gewöhnlich als positive Größen definiert. Die im kalorimetrischen Experiment gemessene differentielle molare Adsorptionswärme³ q_{cal} entspricht, wenn die Probe und die Molekularstrahlquelle dieselbe Temperatur aufweisen, der negativen Änderung der inneren Energie des Systems Gas/Oberfläche ΔU_{ads} :

$$q_{\text{cal}} = -\Delta U_{\text{ads}} + \frac{1}{2}RT. \quad (2.11)$$

Der zusätzlichen Term von $1/2RT \approx 1,3 \text{ kJ/mol}$ (bei $T = 300 \text{ K}$) berücksichtigt die erhöhte kinetische Energie der aus einer effusiven Molekularstrahlquelle austretenden Teilchen.^[20] Bezieht man die bei der Adsorption geleistete Volumenarbeit mit ein, kann die differentielle Adsorptionseenthalpie berechnet werden

$$\Delta H_{\text{ads}} = \Delta U_{\text{ads}} - RT = -(q_{\text{cal}} + \frac{1}{2}RT). \quad (2.12)$$

Mittels Mikrokalorimetrie ist aus der gemessenen Adsorptionswärme somit die Adsorptionseenthalpie direkt zugänglich.

Methoden und Entwicklung in der Adsorptionsmikrokalorimetrie

Die erste echte Einkristall-Adsorptionskalorimetrie (kurz SCAC⁴) wurde von der Gruppe um D. A. King in den 1990er entwickelt, um Adsorptionseenthalpien von Gasen wie CO, O₂, NO, C₂H₂, und C₂H₄ an Ni-, Pt-, Pd- und Rh-Einkristallen bei Raumtemperatur zu bestimmen.^[14] Sie benutzten einen gepulsten Molekularstrahl in Kombination mit einem Hg-Cd-Te

³ Wärmeänderung, die durch eine differentielle Änderung der Bedeckung auftritt

⁴ single crystal adsorption calorimetry

Infrarot-Detektor, welcher die, von der mit Ruß bedeckten Rückseite der Einkristallfolie, infolge der Adsorption emittierte Wärmestrahlung erfasst. Nachteilig wirkt sich hierbei aus, dass die eingesetzten Einkristalle sehr dünn sein müssen, um eine für diese Methode ausreichende Temperaturänderung von ca. 10 – 100 mK bei der Adsorption hervorzurufen. Diese extrem dünnen Einkristalle (0,2 µm Dicke) weisen im Vergleich zu makroskopischen Proben zumeist eine höhere Dichte an Oberflächendefekten (und damit Orte höherer Adsorptionsenthalpien) auf, welche die Messung beeinträchtigen können. Dennoch gelang es mit dieser neuartigen Methode erstmals Adsorptionsprozesse, bei denen sich der Bedeckungsgrad graduell um ca. 0,05 Monolagen verändert, nachzuweisen.

Fast zeitgleich verwandte Kovář *et al.*^[21] in Adsorptionsexperimenten mit O₂ und CO erstmalig ein Pyroelektrikum (LiTaO₃), welches im thermischen Kontakt mit einem polykristallinen Dysprosiumfilm stand. Jedoch gelang es ihnen nicht, aussagekräftige Resultate über die Adsorptionsenthalpien zu gewinnen, da sie die Stoffmenge an Adsorptiv in ihren Molekularstrahlpulsen nur abschätzen konnten.

Die Gruppe um C. T. Campbell entwickelte diesen Ansatz weiter, indem sie eine flexible Verbindung zwischen dem Einkristall und einem Pyroelektrikum herstellten. Hierzu setzten sie eine pyroelektrische Polymerfolie aus β -Polyvinylidendifluorid (β -PVDF) ein, welche die dünne Einkristallfolie rückseitig kontaktierte. So konnten die Adsorptionsenthalpien von gasförmigen Metallatomen auf verschiedenen Einkristallen,^[22,23] aber auch von Molekülen mit niedrigem Dampfdruck wie Benzol^[24] und Naphtalin^[25] auf Pt(111) untersucht werden. Aufgrund der hohen Sensitivität erlaubt diese Methode den Einsatz von dickeren und damit in der Regel defektärmeren einkristallinen Folien von 1 µm Dicke. Der Vorteil einer flexiblen Verbindung, sowie die pyroelektrischen Eigenschaften des β -PVDFs, welche bislang durch kein anderes am Markt erhältliches Polymer übertroffen werden, führt dazu, dass das in dieser Arbeit verwendete Mikrokalorimeter dem Design von C. T. Campbells Gruppe ähnelt. Der in dieser Arbeit entwickelte Verstärker für den pyroelektrischen Strom (vgl. Kap. 4.1) weicht jedoch grundlegend ab.

Pyroelektrische β -PVDF Polymerfolien wurden bereits in den 1980er kommerziell zur Wärmedetektion (z.B. Bewegungsmelder) verwendet.^[26] Die Grundlage für diese Anwendung ist der pyroelektrische Effekt, bei dem sich die spontane Polarisation \vec{P}_S des Stoffes mit der Temperatur ändert. Als Maß für die Stärke dieses Effekts dient der pyroelektrische Koeffizient:

$$\vec{\Pi} = \frac{d\vec{P}_S}{dT}. \quad (2.13)$$

Da eine Variation in der spontanen Polarisation \vec{P}_S mit einer Ladungsverschiebung im pyroelektrischen Medium verbunden ist, kann infolge des pyroelektrischen Effekts temporär ein

Strom \vec{I}_{pyro} detektiert werden, welcher proportional zur zeitlichen Temperaturänderung ist:

$$\vec{I}_{pyro} \propto \vec{\Pi} \frac{dT}{dt}. \quad (2.14)$$

Der Nachteil eines erhöhten experimentellen Aufwandes der Mikrokolorimetrie gegenüber den beiden anfangs vorgestellten Methoden muss in Kauf genommen werden, wenn auch Systeme mit irreversibler Desorption untersucht werden sollen. Die Sensibilität des Mikrokolorimeters und die schwierige Handhabung der dünnen Einkristalle sind hierbei nur zwei Aspekte. Auch bedarf es im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden mehr als eines Leckventils, um das Adsorptiv zu dosieren, da SCAC Experimente zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie gepulste Molekularstrahlen benötigen. Diese sind erforderlich, um einerseits eine kurzzeitige Temperaturänderung von typischerweise (0,5 – 20) mK des Substrates infolge der Adsorption zu erzeugen und andererseits eine sukzessive Erhöhung des Bedeckungsgrades zu erreichen. Neben der Detektion der Adsorptionswärmen in der Größenordnung von (0,1 – 2) μ J, muss auch die Stoffmenge der adsorbierten Moleküle von ca. (2 – 12) fmol bekannt sein, was einer Bedeckungsgradänderung von ungefähr (0,01 – 0,06) Monolagen pro Molekularstrahlpuls entspricht.

Gepulste Molekularstrahlen

Die in der Adsorptionsmikrokolorimetrie eingesetzten gepulsten Molekularstrahlen werden entweder direkt durch ein piezoelektrisch betriebenes Ventil erzeugt,^[27,28] oder aus einem kontinuierlichen Molekularstrahl mit Hilfe eines sogenannten „Choppers“ in die gewünschte Pulslänge geschnitten.^[24,29] In beiden Fällen wird mit sogenannten „Skimmern“ ein Teil aus dem ursprünglichen Molekularstrahl herausgeschnitten, um diesen räumlich zu formen. Die Bestimmung der Stoffmenge pro Puls erfolgt beispielsweise durch eine Staudruckbestimmung. Bei dieser gelangt der vorgeformte Puls durch eine Glasröhre mit bekanntem Leitwert in eine weitere, von einer Turbomolekularpumpe evakuierten Kammer, in welcher sich ein kalibriertes Ionisationsvakuummeter^[27] oder Gasreibungsvakuummeter^[28] befindet. Aus dem Druckanstieg in dieser Kammer kann auf die Anzahl der Moleküle pro Puls geschlossen werden. Sofern das Adsorptiv bei 77 K Multilagenadsorption zeigt, kann die Stoffmenge pro Puls auch mit Hilfe einer flüssig Stickstoff gekühlter Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt werden.^[24,29]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorgestellten Methoden zur Erzeugung von gepulsten Molekularstrahlen mindestens eine weitere differentiell gepumpte Druckstufe zur Formung des (gepulsten) Strahls benötigen und außerdem eines weiteren Instrumentes in der

Messapparatur zur Ermittlung der Stoffmenge pro Puls bedürfen. Eine von D. Proch und T. Trickl^[30] entwickelte, gepulste Molekularstrahlquelle umgeht diesen nachteiligen Platz- und Apparatenaufwand. Es handelt sich dabei um einen einfachen piezoelektrischen Stempel, der in einem Gasreservoir sitzt. Durch Anlegen eines Hochspannungspulses gibt der Stempel eine kleine Bohrung frei, durch welche das Gas austreten kann. Diese Konstruktion, die bisher kaum Eingang in die Oberflächenchemie fand, wurde von der Gruppe um U. Heiz verbessert, indem sie einen Druckmesskopf am Reservoir integrierten. Damit war es ihnen möglich, nach 24-stündiger Laufzeit bei 10 Hz unter Anwendung der idealen Gasgleichung aus dem Druckabfall im Reservoir die Stoffmenge pro Puls zu ermitteln.^[31] Das Problem, dass der Gasauslass bei dem ursprünglichen Design direkt am Montageflansch liegt, lösten sie, indem sie ein Rohr bis an die Probe führten.

Aufgrund des geringeren apparativen Aufwandes wurde diese Methode im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und für die Gasdosierung genutzt (vgl. Abs. 3.2.2 und Kap.4.2).

3 Aufbau der Messapparatur

In diesem Kapitel wird die Apparatur beschrieben, welche zur Durchführung der in Kap. 6 vorgestellten und diskutierten Messungen aufgebaut und eingesetzt wurde. Zu Beginn wird ein Überblick über die Anlage gegeben, indem das Vakuumsystem vorgestellt wird. Anschließend wird gemäß der Reihenfolge wie sie in einem typischen Adsorptionsexperiment benutzt werden auf die wichtigsten UHV-technischen Komponenten eingegangen.

Ein Experiment beginnt mit der Probenreinigung in der Präparationskammer (Abs. 3.2.1) unter Verwendung einer Sputterkanone und einer Heizung (der genaue Ablauf ist in Kap. 5.2 beschrieben). Die gereinigte Probe wird anschließend in die Messkammer (Abs. 3.2.2) transferiert, in welcher sie auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Nachdem die Probe mit dem Mikrokalorimeter kontaktiert ist, wird das Adsorptiv über den Gasdosierer gepulst eingelassen, und die eigentliche kalorimetrische Messung (Kap. 5.3) gestartet. Auf die elektronische Verschaltung und Ansteuerung der Apparatur wird in Kap. 3.3 eingegangen.

3.1 Überblick über das Vakuumsystem

Die aufgebaute Apparatur ist als Fließbild in Abb. 3.1 gezeigt. Im Wesentlichen besteht die für das Experiment nötige Vakuumanlage aus zwei Teilen: einer Präparationskammer (PK) und der Messkammer (MK). In beiden Rezipienten herrscht ein Ultrahochvakuum von üb-

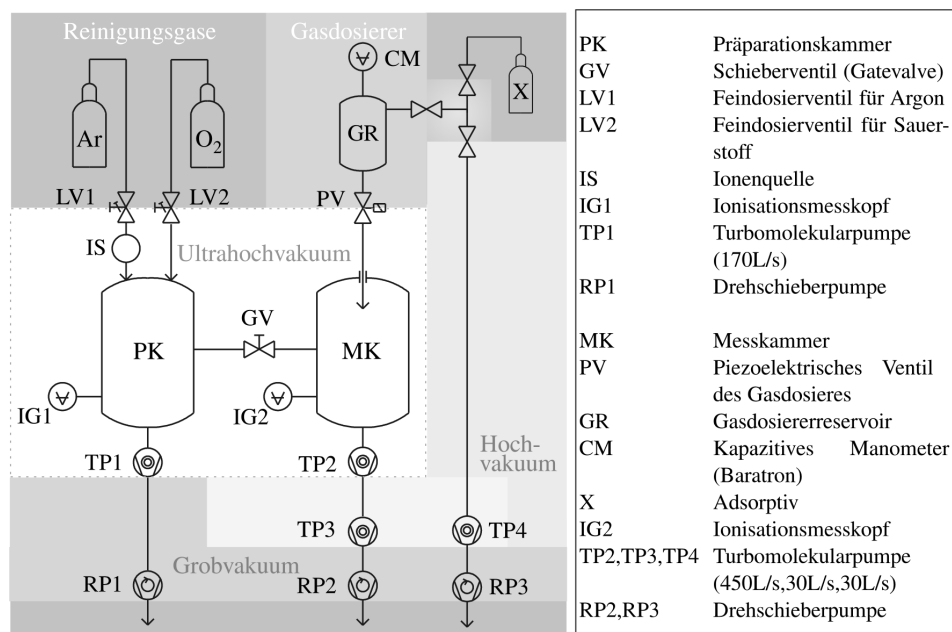


Abbildung 3.1: Fließbild der Vakuumanlage mit Bildzeichen nach DIN 28401. Die unterschiedlichen Schattierungen sollen die einzelnen Druckzonen des Systems verdeutlichen.

licherweise kleiner $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, welches jeweils mittels Ionisationsmessröhren (IG) kontrolliert wird. Um die Probe zwischen den beiden UHV-Kammern transferieren zu können oder um die Kammern voneinander abzuschotten, ist ein Schieberventil (GV) eingebaut. Über UHV-Ganzmetall-Dosierventile (LV) können die für die Probenpräparation (Kap. 5.2) notwendigen Gase Sauerstoff (5.0) und Argon (5.0) in die linke Kammer eingelassen werden. In der rechten Kammer befindet sich nur ein Einlass für das Adsorptiv, welches durch den piezoelektrisch betriebenen Gasdosierer gepulst in die Messkammer eintritt. Der Druck im Reservoir des Gasdosierers (GR) wird wiederum mittels eines kapazitiven Manometers (CM) verfolgt. Der Gasdosierer wird über eine Turbomolekularpumpe (TP4) evakuiert und kann über die dargestellten Zuleitungen mit dem Adsorptiv befüllt werden.

Beide UHV-Kammern werden jeweils durch Turbomolekularpumpen (TP2, TP4) evakuiert, wobei zu beachten ist, dass an der Messkammer eine zweite Turbomolekularpumpe (TP3) in Reihe geschaltet ist, um den Vordruck der ersten Pumpe (TP2) zu verringern. Dies geschieht, weil der erreichbare Enddruck einer Turbomolekularpumpe, sofern er nicht durch Desorptionsbedingungen auf der Hochvakuumseite bestimmt wird, sich aus dem Quotienten von Vordruck und der Kompressionsrate der Turbomolekularpumpe ergibt. Diese Reduzierung des Vordrucks zur Verbesserung des Enddrucks ist notwendig, weil die Messkammer im Gegensatz zur Präparationskammer nur begrenzt ausgeheizt¹ werden kann, da die pyroelektrische Folie des Kalorimeters (welches sich in der MK befindet) oberhalb von 80°C ihre Polarisierung und damit die pyroelektrische Eigenschaft verliert.^[32,33] Im nächsten Abschnitt sollen die beiden UHV-Kammern und deren Ausstattung genauer vorgestellt werden.

3.2 Das UHV-System

In der Abb. 3.2 ist die gesamte UHV-Apparatur schematisch dargestellt. Deren einzelne Komponenten werden, gegliedert nach den beiden Kammern, in den folgenden Unterkapiteln detailliert beschrieben.

¹ Als Ausheizen wird das Erhitzen des Rezipienten bezeichnet. Es dient dazu, den benötigten Enddruck schneller zu erreichen.

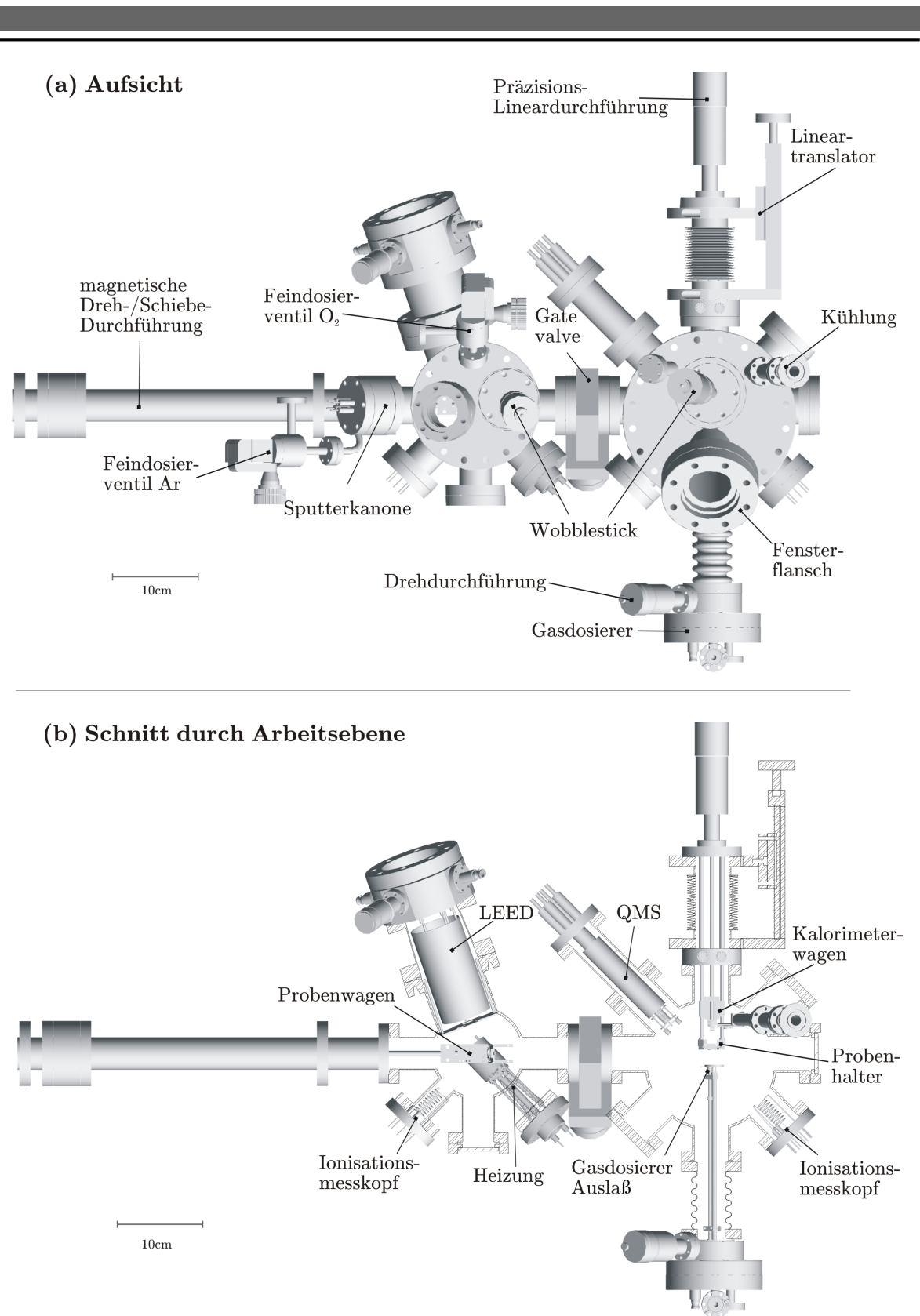


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der Apparatur (linke Kammer: Präparationskammer, rechte Kammer: Messkammer). (a) Aufsicht und (b) Querschnitt durch die Arbeitsebene.

3.2.1 Die Präparationskammer

In der Präparationskammer (linke UHV-Kammer in Abb. 3.2) befindet sich eine Sputterkanone, eine Heizung, sowie zwei UHV-Ganzmetall-Dosierventile, welche zusammen der Probenreinigung und -präparation dienen. Zur Analyse der Oberflächenstruktur und -sauberkeit der Probe dient das in die Apparatur eingebaute LEED²-Spektrometer. Darüber hinaus ist ein mechanischer Greifer (Wobblestick) und ein Transferarm eingebaut, um die Probe in der Kammer bzw. aus dieser heraus zu bewegen. Zum besseren Verständnis ist die Präparationskammer nochmals im Querschnitt in Abb. 3.3 gezeigt, deren Komponenten im Weiteren genauer beschrieben werden.

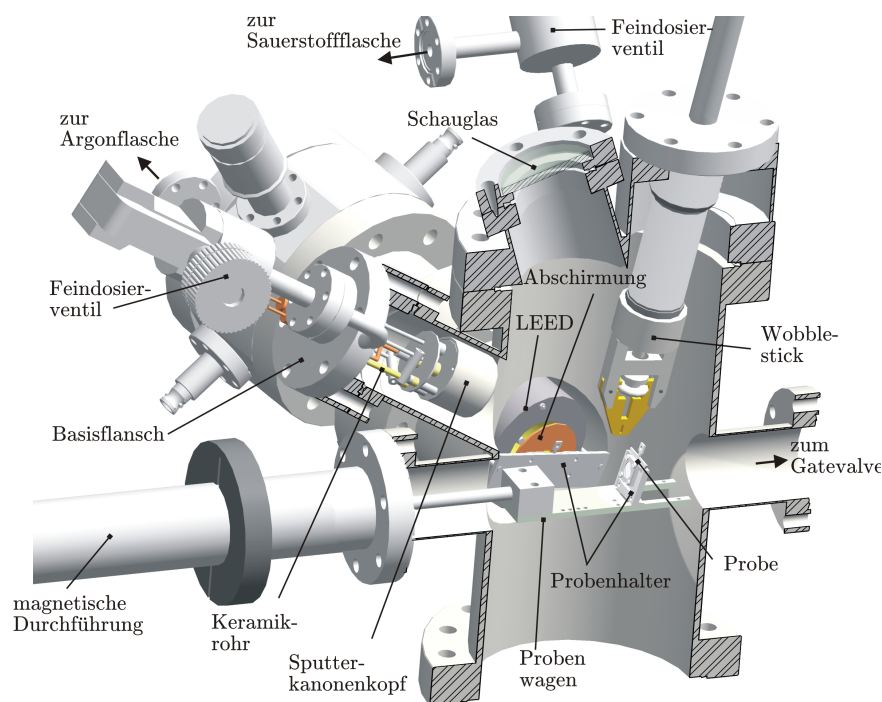


Abbildung 3.3: Querschnitt durch die Präparationskammer - die Heizung und der Ionisations-messkopf wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Die Sputterkanone

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Sputterkanone sollte mit einer bereits vorhandenen elektronischen Steuereinheit PU IQE 11 der Firma Specs kompatibel sein. Dementsprechend weist das Erscheinungsbild einige Ähnlichkeiten mit den Sputterkanonen obengenannter Firma auf. Die Funktionsweise der Sputterkanone soll an dieser Stelle kurz erläutert werden. Dosierte mittels eines UHV-Ganzmetall-Ventils durchströmt das Sputtergas das Innere des

² low energy electron diffraction

CF40 Basisflansches, wird durch ein Keramikrohr weiter geführt und gelangt so letztlich in den Kopf der Sputterkanone. In dessen Inneren werden Elektronen vom Filament auf den positiv geladenen Anodenkäfig beschleunigt und treten in diesen ein. Wird diese Spannung hoch genug gewählt (meist 100V) reicht die kinetische Energie der Elektronen aus, um Argon zu ionisieren. Aufgrund des positiven Potentials des Anodenkäfigs werden die erzeugten Argonkationen aus dem Kopf der Sputterkanone beschleunigt. Durch ihre kinetische Energie (einstellbar und bestimmt durch das elektrische Potential des Anodenkäfigs gegenüber Erde) schlagen Argonionen beim Auftreffen auf die Probenoberfläche Atome aus der obersten Schicht heraus. Dies führt zu einer langsamen Abtragung der getroffenen Oberfläche, so dass Verunreinigungen entfernt werden können. Die Abtragerate für verschiedene Sputtergase und Oberflächen kann mit Hilfe der entsprechenden Literatur^[34,35] abgeschätzt werden.

Die Entfernung zwischen der Sputterkanone und der Probe beträgt ca. 90 mm. Die optimale Position des Transferarms, in welchem sich die Probe während des Sputtervorganges befindet, wurde unter Zuhilfenahme eines Kupferplättchens gleicher Größe, anstelle des Einkristalls, ermittelt. Das Maximum des an dem Kupferplättchen anfallenden Ionenstroms bestimmte hierbei die optimale Sputterposition. Am Ende wurde durch Einbringung einer leicht oxidierten Kupferprobe und 30 minütigem Sputtern noch die Homogenität des auftreffenden Ionenstrahls verifiziert, indem die Probe ausgebaut und unter einem Lichtmikroskop begutachtet wurde.

Die Heizung

Die für die Probenreinigung (Kap. 5.2) notwendige Heizung wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Dipl.-Ing. Peter Hörtz^[36] in unserem Arbeitskreis aufgebaut und ist dort im Detail beschrieben. An dieser Stelle sollen deshalb nur die bedeutenden Charakteristika hervorgehoben werden. Das wichtigste Bauteil der Heizung ist ein 250W Wolframfilament, welches sich in der Aussparung der Probenhalterung und damit ca. 4 mm entfernt von der Rückseite des Einkristalls befindet, um eine möglichst hohe Übertragung an Strahlungsleistung zu gewährleisten. Die Heizung wurde so konzipiert, dass die Vorderseite der Probe durch ein Fensterflansch beobachtet werden kann, um ein homogenes Aufheizen des Einkristalls visuell überprüfen zu können. Des Weiteren kann durch den Fensterflansch auch die Temperatur des Einkristalls mit Hilfe eines IR-Thermometers (optris GmbH, Spektralbereich 2,3 μm) bis auf 2 K genau ermittelt werden, falls die Bestimmung der Temperatur anhand der Glühfarbe nicht genügen sollte. Die Heizung vermag den Einkristall (und die Probe) innerhalb von drei Sekunden von Raumtemperatur auf 1100 K zu erhitzen.

Das LEED System

In ungefähr 1 cm Entfernung vor dem LEED befindet sich die Probenhalterung, welche von einer Kupferabschirmung umgeben ist (vgl. Abb. 3.3). Diese Abschirmung ist nötig, um die empfindliche LEED-Optik vor Wärmestrahlung der Heizung und vor allem gegenüber abgesputtertem Material zu schützen. Das verwendete Mini-LEED System der Firma OCI Vacuum erzeugt in einer Elektronenkanone langsame Elektronen (mit einer kinetischen Energie von typischerweise 70 – 200 eV), welche an Oberflächen gestreut werden. Mittels hemisphärisch aufgebauten Netzen werden zum einen die inelastisch gestreuten Elektronen durch ein Bremsfeld entfernt, und zum anderen die durchgelassenen, elastisch gestreuten Elektronen auf einen Phosphorschirm beschleunigt. Die so sichtbar gemachten, gebeugten Elektronen bilden das reziproke Gitter der Oberfläche ab und geben damit Aufschluss über die atomare Struktur der Probenoberfläche.

An der Rückseite des LEEDs befindet sich hinter dem Fensterflansch eine CCD-Kamera (Talkcam Tracer), welche auf den Phosphorschirm gerichtet ist. Für die Erfassung des Beugungsbildes wurde ein LabVIEW Programm geschrieben, welches die von der Kamera aufgenommenen Bilder (5 Bilder pro Sekunde) ausliest und mittelt. Die Mittelung von fünf bis zehn Bildern ist unumgänglich, um das lichtschwache Beugungsbild (wie das in Abb. 5.2 gezeigte) zu erfassen.

Der Transferarm

Der Transferarm besteht aus einer magnetischen Dreh-/Schiebe-Durchführung, einem Probenwagen, sowie einem Probenhalter. Im Probenhalter befindet sich die Probe während des Sputterns, oder aber während des Transportes durch das Schieberventil hindurch in die im nächsten Abschnitt beschriebene Messkammer.

3.2.2 Die Messkammer

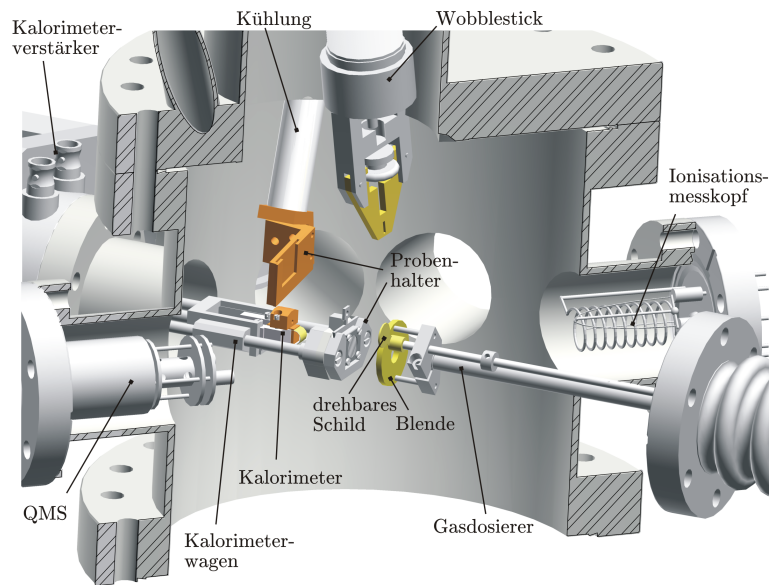


Abbildung 3.4: Schräger Schnitt durch die Messkammer.

In der Messkammer, welche im schrägen Schnitt in Abb. 3.4 detailliert dargestellt ist, kann die aus dem Transferarm entnommene Probe mit einem Wobblestick entweder in die Kühlung oder in den Probenhalter des Kalorimeters platziert werden. Außerdem befinden sich in diesem Rezipienten, in dem die kalorimetrischen Messungen stattfinden, neben einem Ionisationsmesskopf noch der Gasdosierer, sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS).

Die Kühlung

Bei der Kühlung handelt es sich um einen eigens für die Apparatur angefertigten Badkryostat mit einer Wandstärke von 0,5 mm, an dessen unteren Ende sich eine Probenhalterung aus sauerstoffarmen Kupfer befindet. Die Temperaturüberwachung erfolgte mit einem Thermoelement, welches an der Probenhalterung angebracht ist. Die Probe kann mittels flüssigem Stickstoff auf bis zu 100 K abgekühlt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurde der Badkryostat jedoch permanent mit Wasser durchspült, um die Temperatur auf ca. 290 K einzustellen.

Der Gasdosierer

Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt, basiert der Gasdosierer auf dem Design von D. Proch und T. Trickl.^[30] Jedoch wurden in dem aufgebauten Gasdosierer Elastomerdichtungen konsequent vermieden, da diese zur Gasabgabe neigen und signifikante Leckraten aufweisen, und durch Kupferdichtungen (CF-Dichtungen) ersetzt. Die zweite grundlegende Modifikation ge-

genüber der Originalkonstruktion besteht darin, dass der Stempel stark verlängert und der Gasauslass somit ca. 20cm vom Flansch entfernt in die UHV-Apparatur verlegt wurde. Der Molekularstrahlpuls wird so in unmittelbarer Nähe zur Probe erzeugt, wodurch Adsorption oder Reaktion des Adsorptivs an Bauteilen auf dem Weg zur Probe vermieden wird. Außerdem wurde bewusst auf ein Glaskapillarenarray zur Strahlformung verzichtet, da in der Literatur von unerwünschten Reaktionen mit selbigem berichtet wurde.^[37]

Der Deckelflansch hat neben der elektrischen Durchführung (als HV-Durchführung bezeichnet) für den Hochspannungspuls noch zwei CF-16 Anschlüsse für das kapazitive Manometer und das Ventil, welches das Volumen des Gasreservoirs abschließt (linke Seite in Abb. 3.5). Neben der CF-63 Dichtung zum Deckelflansch und der Befestigung für den Piezotranslator hat der Basisflansch auf der entgegengesetzten Seite einen CF-16 und CF-40 Flansch. An dem Piezotranslator ist der Stempel, bestehend aus einer ca. 25 cm langen M4 Aluminium Gewindestange, die auf ungefähr 3,8 mm abgedreht ist, befestigt (näheres zur Befestigung siehe Ref. 12). Der Stempel ist frei beweglich in einem 21 cm langen Rohr (6×1 mm), welches auf der einen Seite mit dem CF-16 Flansch verbunden ist und dessen anderes Ende mit einer Kappe verschweißt ist. Die Kappe besitzt ein Loch ($\varnothing=0,2$ mm), welches im spannungslosen Fall des Piezotranslators durch den Stempel und den O-Ring abgedichtet ist. Am CF-40 Flansch des Basisflansches ist ein Übergangsstück mit einer Drehdurchführung angebracht, welche es erlaubt das Goldschild zu betätigen. Je nach Stellung des Schildes kann damit die Blende (zu sehen in Abb. 3.2.2), welche sich im Abstand von 6 mm vor der Austrittsöffnung befindet, verschlossen werden.

Die Konstruktion erlaubt die Reduktion des Drucks im Reservoir, ohne feststellbare Leckra-

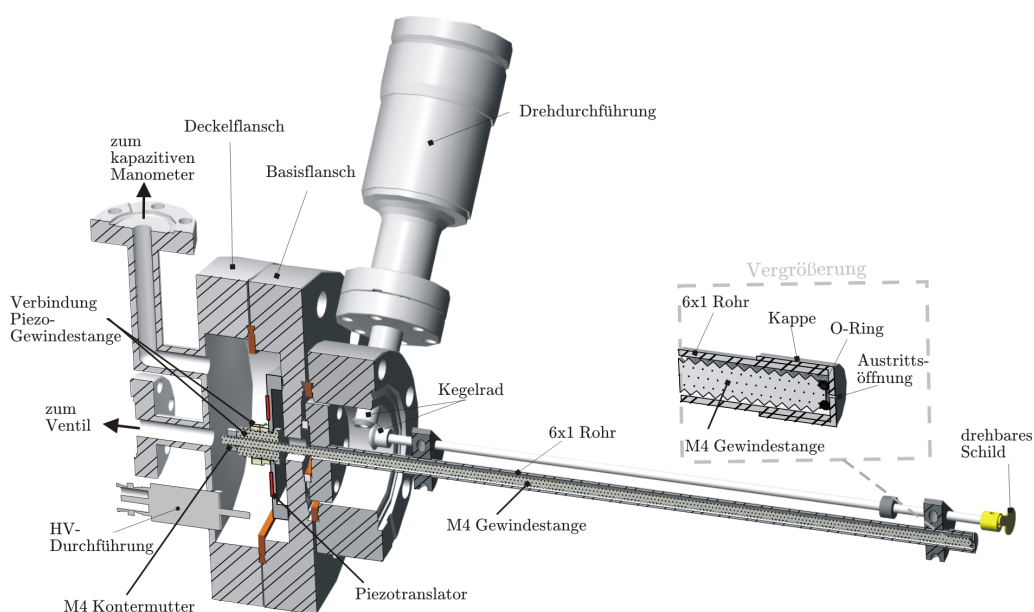


Abbildung 3.5: Längsschnitt durch den Gasdosierer, die Blende wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Bedeutung der Schraffuren - gepunktet: Aluminium, schräg: VA-Stahl.

ten oder Ausgasen. Der Druck wird mit einem kapazitiven Manometer (0-10 Torr Baratron, Typ 122A, 0,5% Genauigkeit) ermittelt.

Das QMS-System

Das QMS-System der Firma Balzers besteht aus dem sich im Vakuum befindenden Analysator (QMA 120) und der zugehörigen Elektronik (QMG 112, QME 112, EP 112). Das System ist derartig modifiziert worden, dass das analoge Messsignal direkt im Vorverstärker (EP112) abgegriffen wird, um die in der Quadrupolelektronik verbaute elektronische Filterung und vor allem dessen lange elektrische Zuleitungen zu umgehen.

Das Mikrokalorimeter

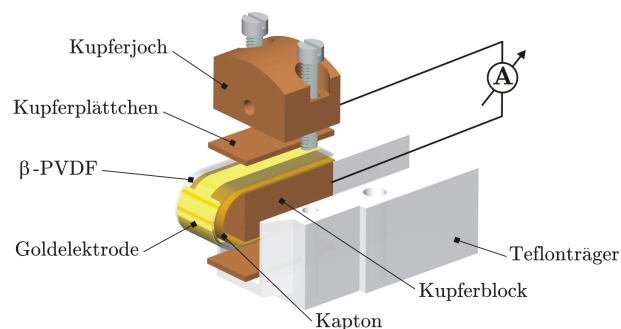


Abbildung 3.6: Schematische Zeichnung des Kalorimeters.

Das wichtigste Element des in Abb. 3.6 gezeigten Kalorimeters ist eine 9 μm dicke, biaxial gestreckte und polarisierte β -Polyvinylidendifluorid (β -PVDF) Folie (6 mm x 25 mm), welche unterhalb von 80°C pyroelektrisch ist. Um eine elektrische Kontaktierung zu ermöglichen, muss die von der Firma Precision Acoustics gekaufte β -PVDF Folie mit ca. 100 nm dicken Goldelektroden mittels Sputterdeposition (SCD 040, Balzers) versehen werden. Unterstützt von einer 25 μm dicken Kapton-Folie wird die Folie danach bogenförmig mit einem Kupferjoch über einen Kupferblock geklemmt. Die Kapton-Folie erhöht den Anpressdruck der β -PVDF Folie und damit die Wärmeübertragung, wenn das Kalorimeter (in dem Teflonschlitten) von der Rückseite an die Einkristallfolie herangefahren wird. Das Ansprechverhalten des Verstärkers und andere Charakteristika werden in Kap. 4.1 beschrieben.

3.3 Elektronische Verschaltung

Die Steuerung aller wichtigen Teile der Apparatur erfolgt wie in Abb. 3.7 illustriert durch einen Computer, dessen serielle Schnittstelle (RS232) und USB Schnittstellen mit LabVIEW Programmen angesprochen werden (grüne Pfeile). Der Pulsgenerator liefert für alle Experimente Rechtecksignale mit einer Repetitionsrate von 0,5 Hz und einer Breite von 50 ms

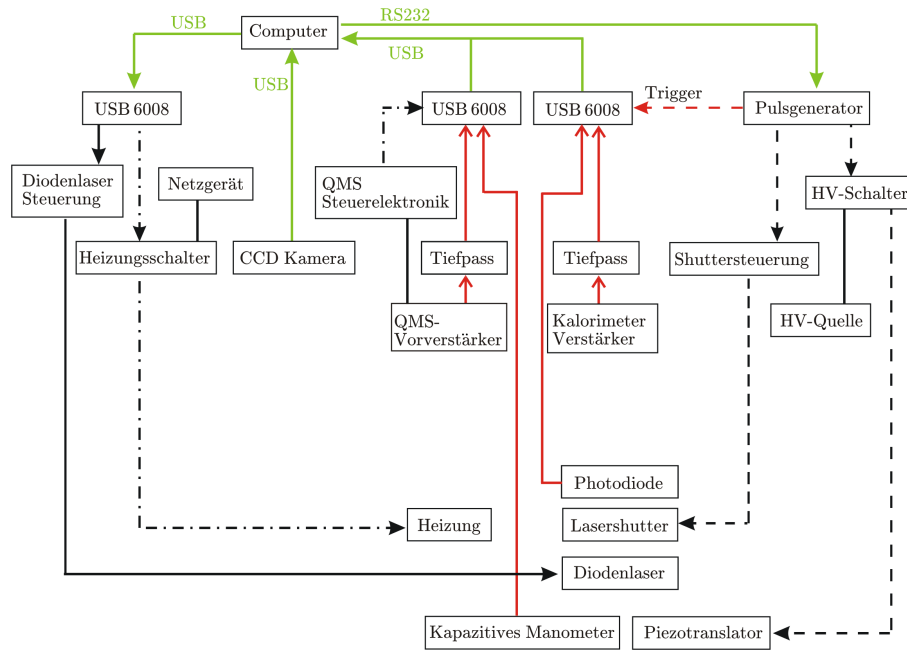


Abbildung 3.7: Schema der elektronischen Verschaltung der Apparatur mit digitalen Signalen (grün) und die bei der Messung aufgenommenen analogen Daten (rot). Auf den schwarzen Signalwege treten entweder Spannungspulse (0,5 Hz, 50 ms Signalbreite) (gestrichelt) oder konstanten Spannungspegel (durchgezogen) auf. Linien die als Strichpunkte gezeichnet sind, dienen optionalen Zwecken.

(gestrichelte Linien). Der Hochspannungsschalter generiert aus diesem Profil einen Hochspannungspuls für den Piezotranslator im Gasdosierer mit einer Pulshöhe, die sich nach der an der Hochspannungsquelle (HV-Quelle) anliegenden Spannung richtet. Das vom Pulsgenerator an der Shuttersteuerung ankommende Signal bewirkt das Öffnen des Lasershutters für 50 ms, mit der entsprechenden Repetitionsrate. Die schwarzen durchgezogenen Linien stellen konstante Gleichspannungspegel bzw. Spannungsversorgungen dar. Daneben sind Signalwege als Strich-Punkte gekennzeichnet, die für die Adsorptionsmessung selbst nicht benötigt werden, sondern für die Probenvorbereitung oder anderen optionalen Zwecken zur Verfügung stehen.

Die wichtigsten Signalwege, die der Datenakquisition dienen, sind rot dargestellt. Zwei Datenerfassungsmodule (Typ USB-6008, 12 bit, 10 kSa/s) sammeln während des Adsorptionsexperimentes die Signale, die vom QMS, dem Kalorimeter, dem Gasdosierer und der Photodiode ausgehen, welche dann in entsprechenden LabVIEW Programmen weiter ausgewertet werden.

4 Voruntersuchungen

4.1 Charakterisierung des Kalorimeters

Der Kalorimeter-Verstärker

Das zwischen dem Kupferjoch und Kupferblock anfallende pyroelektrische Signal gelangt auf direktem Weg mittels der (in Abb. 3.4 gezeigten) elektrischen Durchführungen in den hier vorgestellten Verstärker. Wie in Abb. 4.1 dargestellt, wird das Signal zunächst mit Hilfe eines rauscharmen Operationsverstärkers (AD549) um den Faktor 10^9 verstärkt, bevor es in einem Instrumentierungsverstärker (INA116) nochmals auf das 100-fache vergrößert wird. Die Schaltung wurde mit dem Programm TINA von Texas Instruments entwickelt und simuliert. Da der Strom auf diese Weise direkt gemessen wird, hat die elektrische Kapazität des Detektors $C_{\text{PVDF}} \approx 300 \text{ pF}$ keinerlei Einfluß auf den zeitlichen Signalverlauf des pyroelektrischen Signals.

Diesen Vorteil weist die von C. T. Campbells Gruppe verwendete Schaltung nicht auf, denn in der genannten Arbeitsgruppe wird die β -PVDF-Folie direkt über einen hochohmigen Widerstand $R = 100 \text{ G}\Omega$ entladen.^[38] Folglich wird ihre am Widerstand abgegriffene Spannung grundsätzlich mit einer Exponentialfunktion $\exp(-t/(RC_{\text{PVDF}}))$ gefaltet. Bedingt durch diese zeitliche Verbreiterung des elektrischen Signals muss dann das pyroelektrische Signal aus den Rohdaten rekonstruiert werden, sobald beispielsweise zwischen den Molekularstrahlpulsen auch Desorption stattfindet.^[24] Diese Prozedur wird hier vermieden.

Da die β -PVDF-Folie nicht nur pyroelektrisch, sondern auch piezoelektrisch ist, verursachen mechanische Schwingungen, wie die der Vorpumpen und Turbomolekularpumpen, Störsignale. Daher wird das Messsignal einer Tiefpassfilterung unterzogen, um diese zu unterdrücken. Auch zeigt die verwendete β -PVDF-Folie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber

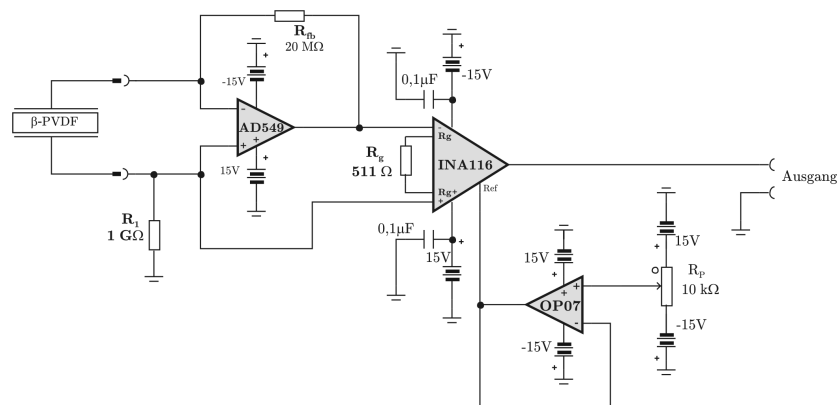


Abbildung 4.1: Schaltplan des Verstärkers nach DIN 60617.

abgestrahlter Wärme und Ionenströmen, wie sie z.B. am Filament des QMS auftreten. Deshalb wurde zwischen diesem und dem Kalorimeter ein Sichtschutz aufgebaut und der Ionisationsmesskopf während der Messung ausgeschaltet.

Kalibrierung des Kalorimeters

Zur Kalibrierung des Kalorimeters dient ein von einem Diodenlaser ($\lambda = 645 \text{ nm}$) erzeugter kontinuierlicher Laserstrahl, aus welchem mit einem selbst gebauten Shutter^[39] Pulspakete mit einer Pulsbreite von $\Delta t = 50 \text{ ms}$ herausgeschnitten werden. Mittels einer vom National Institute of Standards and Technology (kurz NIST) zertifizierten Photodiode wird die Energie der Laserpulse von typischerweise $E_{\text{Puls}} = 10 \mu\text{J}$ bestimmt. Die Laserpulse werden durch einen Fensterflansch¹ (Transmission $\tau = 0,78$) in die Messkammer eingekoppelt, wo sie auf die Pt(111)-Folie mit einer Repetitionsrate von $0,5 \text{ Hz}$ treffen. Das Reflektionsvermögen der Pt(111)-Folie ($R = 0,74 \pm 0,01$ bei 645 nm) wurde mit einer großflächigen NIST zertifizierten Photodiode und dem kontinuierlichen Laserstrahl bestimmt. Die so ermittelte Reflektivität ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wo Werte von $0,76$ ^[24] bzw. $0,715(\pm 0,01)$ ^[40] berichtet werden. Damit errechnet sich die auf der Probe absorbierte Laserenergie gemäß:

$$\Delta q_{\text{abs}} = E_{\text{Puls}} \tau (1 - R) \quad (4.1)$$

Der pyroelektrische Strom zeigte ein proportionales Ansprechverhalten zur absorbierten Laserenergie im Bereich von $0 - 50 \mu\text{J}$.

Die Kalorimeterkonstante, die mittels Division von Δq_{abs} durch die Peakhöhe des pyroelektrischen Stromes berechnet wird (siehe nächsten Abschnitt), lag bei den hier gezeigten Experimenten bei typischerweise $(115 \pm 15) \text{ nJ/pA}$. Der Wert kann allerdings mit der Qualität der mechanischen Kontaktierung und dem Alter der pyroelektrischen Folie variieren. Die Standardabweichung von Puls zu Puls liegt im Bereich von ungefähr $(10 - 15) \text{ nJ}$, also ähnlich wie sie vor kurzem in der Literatur^[8] berichtet wurde, obwohl der dort genannte Einkristall nur halb so dünn war.

Das Ansprechverhalten des Kalorimeters

Wie bereits eingangs erwähnt und aus Gl. 2.14 ersichtlich, ist der pyroelektrische Strom proportional zur Temperaturänderung. Deshalb entspricht das integrierte pyroelektrische Signal (also die elektrische Ladung) einer aktuellen Temperatur relativ zu einer Anfangstemperatur der β -PVDF-Folie. In Abb. 4.2(a) ist der pyroelektrische Strom für drei Situationen dargestellt: Ein Laser-Puls trifft auf die Pt(111)-Probe, nur Adsorption von CO findet statt sowie

¹ siehe Abb. 3.2

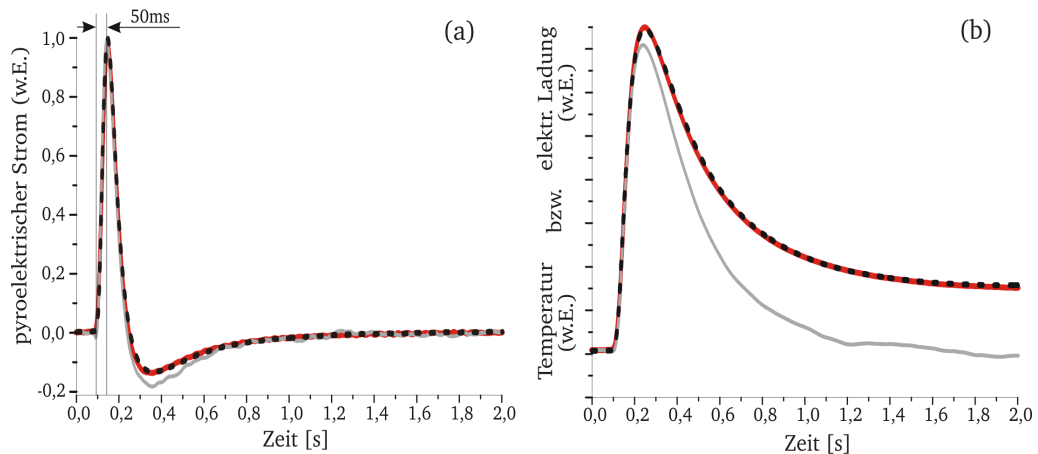


Abbildung 4.2: (a) Gemittelte und bezüglich der Peakhöhe normalisierte pyroelektrische Ströme, die durch einen 50 ms Laserpuls (rote Linie), Adsorption ohne Desorption (gestrichelte Linie), und Adsorption mit Desorption zwischen den Molekularstrahlpulsen (graue Linie) verursacht wird. (b) Signale die durch Integration des pyroelektrischen Stromes resultieren, die wiederum der elektrischen Ladung bzw. der Temperatur entsprechen.

Adsorption der gleichen Menge an CO, gefolgt von dessen Desorption tritt auf.² Alle drei Kurven zeigen für die ersten 50 ms ,nachdem der entsprechende Puls auftritt, nahezu keinen Unterschied im Verlauf. Danach allerdings führt der Desorptionsprozess zu einem deutlich veränderten Abklingen des Signals. Diese Unterschiede im Abklingverhalten werden besser sichtbar, wenn man die Integrale der pyroelektrischen Signale (in Abb. 4.2(b)) betrachtet. Durch den unmittelbar einsetzenden Desorptionsprozess (und dem damit verbundenen Wärmeentzug) fällt zum einen die maximale Temperaturänderung geringer aus und zum anderen wird die Anfangstemperatur innerhalb von zwei Sekunden wieder erreicht. Um ausschließlich an die Werte der durch die Adsorption freiwerdende Wärme zu gelangen, ohne dabei den langsameren Desorptionsprozess zu berücksichtigen, werden daher die Peakhöhen des pyroelektrischen Stromes zur Auswertung herangezogen.

An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass bei unzureichendem Anpressdruck oder bei komplettem Verzicht auf die Kapton-Folie, Störsignale beim Adsorptionsvorgang in Form von vermeintlich negativen Wärmen kurz vor dem eigentlichen Wärmesignal auftreten. Dies ist vermutlich auf die Veränderungen der Oberflächenspannung der Platinfolie durch Adsorbate zurückzuführen, welche zu mechanischen Verformungen des dünnen Einkristalls führen und so durch die piezoelektrischen Eigenschaft der β -PVDF-Folie registriert werden.

² Alle Pulse besitzen eine Pulsbreite von 50 ms.

4.2 Betriebseigenschaften des Gasdosierers

Bestimmung der Anzahl an Molekülen im gepulsten Molekularstrahl

Die vom kapazitiven Manometer ausgegebene Spannung (0 – 10V) ist proportional zu dem im Gasdosierer herrschenden Druck. Wie man anhand der gestrichelten Linie in Abb. 4.3 erkennen kann, fällt der Druck im Gasdosiererreservoir näherungsweise linear ab, wenn der Gasdosierer betrieben wird. In diesem Beispiel kann aus der Steigung des Druckabfalles $\dot{p}_{\text{Res}} = -2,80(\pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ mbar/s}$ unter Anwendung der idealen Gasgleichung die Anzahl der Moleküle pro Puls berechnet werden.

$$N_{\text{Puls}} = \frac{|\dot{p}_{\text{Res}}| V_{\text{Res}}}{\nu_P R T_{\text{Res}}} \cdot N_A \quad (4.2)$$

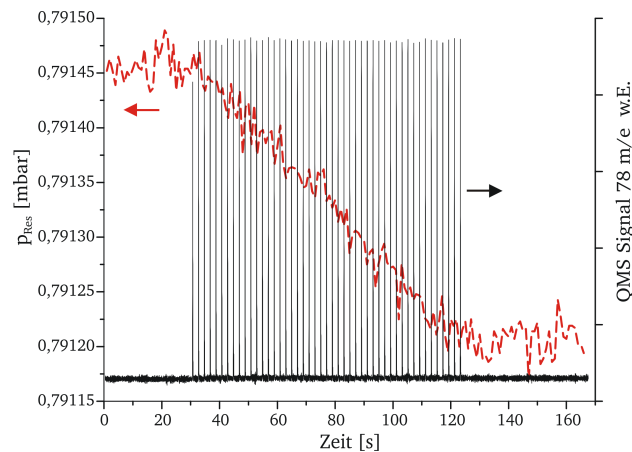


Abbildung 4.3: QMS-Signal von Benzol (schwarze Linie) und dem Druck im Gasdosierer p_{Res} (rote, gepunktete Linie), während eines Testlaufs. Sobald der Gasdosierer mit einer Repetitionsrate von $\nu_P = 0,5 \text{ Hz}$ bei $t = 30 \text{ s}$ angeschaltet wird, sinkt der Druck im Gasreservoir. Jeder der 47 Pulse, welche vom QMS aufgezeichnet wurden, enthalten im Mittel $1,35(\pm 0,01) \cdot 10^{13}$ Benzolmoleküle. Bei $t = 125 \text{ s}$, wurde der Gasdosierer wieder ausgeschaltet.

Das Reservoirvolumen von $V_{\text{Res}} = 99(\pm 0,5) \text{ cm}^3$ ist bekannt. Es wurde durch Anschluss eines Behältnisses mit einem bekannten Volumen (welches kurzzeitig mit einem Druckmesser und einer Vakuumpumpe verbunden wurde) bestimmt. Zusammen mit der Temperatur $T_{\text{Res}} = 298(\pm 1) \text{ K}$ und der Repetitionsrate von $\nu_P = 0,5 \text{ Hz}$ erhält man $1,35(\pm 0,01) \cdot 10^{13}$ Benzolmoleküle pro Puls. Wie aus dem QMS-Signal in Abb. 4.3 deutlich wird, ist die für Adsorptionsexperimente wichtige Stabilität von Puls zu Puls durch die in Abs. 3.2.2 beschriebene Konstruktion des Gasdosierers gewährleistet. Außerdem ist es möglich, die Stoffmengen pro Puls innerhalb eines Adsorptionsexperimentes (ca. 100 s) mit einer hohen Genauigkeit zu

bestimmen.

In den vorliegenden Experimenten enthielt der Gasdosierer ungefähr 1 mbar an wasserfreiem Benzol (99,8% Reinheit) oder CO (99,97% Reinheit). Das wasserfreie Benzol wurde ohne zusätzliche Reinigung benutzt, da sich in diesem nur vernachlässigbar kleine Mengen an atmosphärischen Gasen lösen.^[41] Der Gasdosierer wurde jeweils mit Pulsen von 50 ms Länge und einer Repetitionsrate von 0,5 Hz betrieben. Der temporäre Druckanstieg durch die Gaspulse in der Messkammer lag bei ungefähr $3 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Das Profil des Gaspulses

Der Anteil f des Molekularstrahls, welcher auf den Einkristall trifft, ist als Funktion des Abstandes L zwischen dem Gasauslass des Gasdosierers und dem Einkristall in Abb. 4.4(a) gezeigt. Der Anteil wird mit dem aus der Literatur^[29] bekannten Wert für den Anfangshaftkoeffizienten bei $T = 300$ K von Benzol auf gereinigtem Pt(111) von $s_0 = 0,96 \pm 0,01$ ermittelt (vgl. Abs. 6.1.1). Die Veränderung von f mit L für CO weist ein analoges Verhalten auf, der anfängliche Haftkoeffizient beträgt hier $s_0 = 0,84 \pm 0,01$ bei $T = 300$ K (vgl. Abs. 6.2.1). Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Strahlprofil kaum von der Molekülmasse beeinflusst wird.

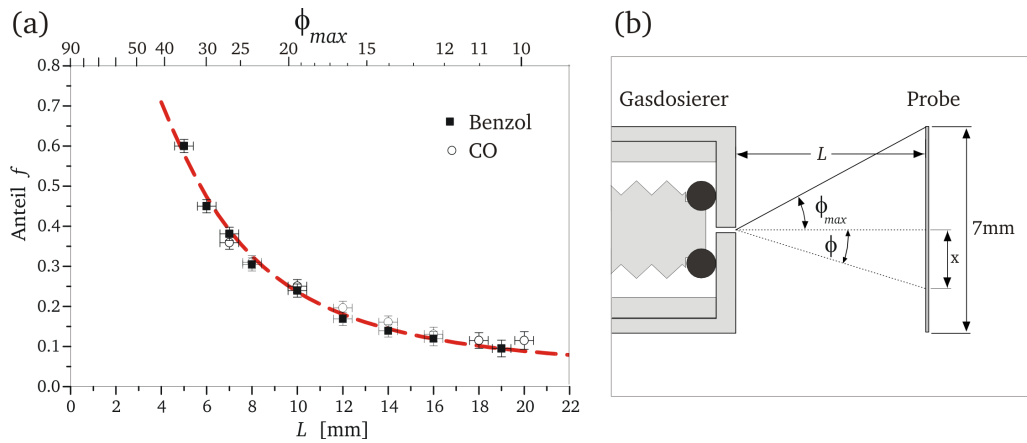


Abbildung 4.4: (a) Abhängigkeit des Anteils f für Benzol und CO, welcher die Probe im Abstand L zwischen dem Gasdosierer Auslass und dem Einkristall trifft (b) Skizze der geometrischen Anordnung.

In Abb. 4.4(b) ist dargestellt, dass die Distanz L mit einem maximalen Öffnungswinkel ϕ_{\max} verbunden ist, welcher sich vom Gasauslass ausgehend von der Probenmitte bis zum Rand der Probe, also $\tan \phi_{\max} = 7 \text{ mm} / 2L$, erstreckt. Somit kann die Distanzabhängigkeit des Anteils $f(L)$ auch in Abhängigkeit des maximalen Öffnungswinkels $f(\phi_{\max})$ ausgedrückt werden. An die Auftragung von ϕ_{\max} gegen f konnte eine Funktion

$$f(\phi_{\max}) = 1,02 \pm 0,01 - (\cos \phi_{\max})^{4,1 \pm 0,1} \quad (4.3)$$

angepasst werden, welche als rote Linie in Abb. 4.4(a) gezeigt ist. Die Erklärung warum die angepasste Funktion die Form $\alpha - (\cos \phi_{\max})^\beta$ besitzt, wird im Folgenden verdeutlicht.

Die Änderung des Anteils f mit dem Winkel ϕ_{\max} ergibt die sogenannte radiale Flussverteilung F_{radial}^* . Der Fluss F_E pro Einheitsfläche ist gegeben durch $F_{\text{radial}} = x \cdot F_E$, wobei x den Abstand vom Probenmittelpunkt darstellt.^[42] Um nun ausgehend vom Fluss pro Einheitsfläche den Fluss in einem bestimmten Raumwinkel F_ϕ zu erhalten, kann man den folgenden geometrischen Zusammenhang^[43]: $F_E = F_\phi \cdot \cos^3 \phi$ ausnutzen, was zum Endergebnis

$$F_\phi = \frac{F_{\text{radial}}}{x \cdot \cos^3 \phi} = \frac{4,1 \cdot \cos \phi^{1,1}}{L} \quad (4.4)$$

führt. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich F_ϕ von effusiven Molekularstrahlquellen sehr gut mit der empirisch gefundenen Funktion $\cos \phi^n$ beschreiben lässt, wobei $n \approx 1$.^[43,44] Wie aus Gl. 4.4 ersichtlich ist, gilt dies ebenfalls für den aufgebauten Gasdosierer.

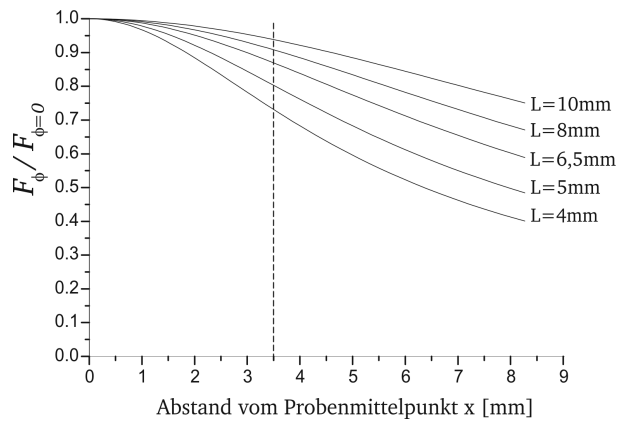


Abbildung 4.5: Verlauf des Flusses F_ϕ auf der Probe bei verschiedenen Abständen L zwischen dem Gasdosierer Auslass und dem Einkristall.

Durch Normierung auf den Fluss am Probenmittelpunkt $F_{\phi=0}$ gelangt man zu den in Abb. 4.5 gezeigten Verläufen. An diesem Punkt wird ersichtlich, dass bei der Wahl des Abstandes L zwischen dem Auslass des Gasdosierers zur Probe Abwägungen getroffen werden müssen. So bewirkt eine Verkleinerung von L zwar eine Erhöhung des Anteils f , führt aber gleichzeitig auch zu einem größeren Gradienten über der Probe. Ein großer Gradient kann zu unerwünschten Effekten auf der Oberfläche führen, welche die Adsorptionsmessungen verfälschen könnten.^[29,40] Um solche Komplikationen so weit wie möglich zu vermeiden, wurde unter Einbeziehung der oben genannten Überlegungen für die Experimente ein Abstand $L = 8 \text{ mm}$ und damit $f = 0,31 \pm 0,01$ gewählt.

* $F_{\text{radial}} = df(\phi_{\max})/d\phi = 4,1 \cdot \sin \phi \cdot \cos \phi^{3,1}$

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Montage des Einkristalls

Der von der Firma Mateck GmbH gelieferte $2\text{ }\mu\text{m}$ dünne Pt(111)-Einkristall misst $11\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ und ist auf einen mit Röntgenstrahlung gehärteten NaCl(111)-Einkristall epitaktisch aufgewachsen. Der Einkristall wird zwischen zwei $100\text{ }\mu\text{m}$ dicke Tantalbleche ($11\text{ mm} \times 11\text{ mm}$), welche eine kreisrunde Aussparung von 7 mm in der Mitte besitzen, gelegt und vorsichtig mit destilliertem Wasser benetzt, so dass sich der NaCl-Träger auflöst. Die Tantalbleche verhindern hierbei ein Aufrollen des dünnen Einkristalls. Nach Reinigung mit destilliertem Wasser und Trocknung für 30 Minuten bei 110°C im Trockenschrank wird die Ta-Pt(111)-Ta Sandwich-Anordnung in einer dafür einwickelten Vorrichtung eingespannt und mit Hilfe eines Punktschweißgerätes von beiden Seiten verschweißt. Der so zwischen den beiden Tantalblechen permanent fixierte Platin-Einkristall kann dann durch vier kleinere Bohrungen in den Tantalblechen mittels Schrauben am Probenhalter befestigt werden (vgl. Abb. 5.1). Der Probenhalter selbst verfügt über einen Knauf am oberen Ende, um ihn in der Vakuum-Apparatur mit dem Wobblestick greifen und bewegen zu können.

Für die vorgestellten Messungen ist das Arbeiten an einer sauberen und wohldefinierten, geordneten Oberfläche essentiell, weshalb in dem folgenden Unterabschnitt die Prozeduren vorgestellt werden, mit denen der Platin-Einkristall erstmalig sowie im Standardbetrieb gesäubert wurde.

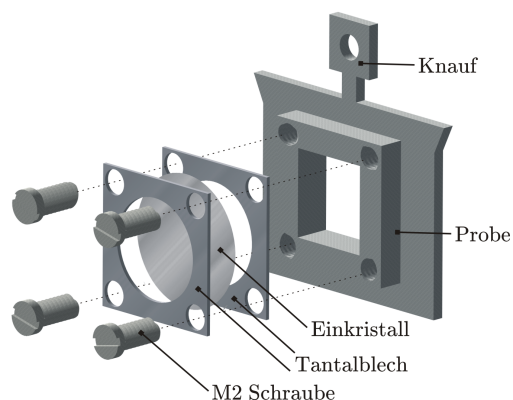


Abbildung 5.1: Die beiden Tantalbleche werden mit der Einkristallfolie verschweißt und anschließend auf die Probe montiert.

5.2 Probenreinigung

Der kommerziell erworbene Pt(111)-Einkristall hat noch keine geordnete Oberfläche, diese muss erst durch folgende Arbeitsschritte hergestellt werden:

- (a) Ausheilen des Einkristalls bei 900 K für 30 min
- (b) Erwärmen des Einkristalls bei 700 K unter einem Sauerstoff Partialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar für 10 min
- (c) Sputterzyklus, bei dem die Ar^+ -Ionen für 10 min bei 750 V unter einem Sputterstrom von $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ den Einkristall erreichen
- (d) kurzes, schnelles Aufheizen („Flashen“) des Einkristalls für 1-2 Sekunden bis auf 800 K

Daraufhin erfolgt eine Qualitätskontrolle der Oberfläche mit Hilfe des LEEDs. Vor der erstmaligen Verwendung im Experiment muss der Prozess (a)-(d) mindestens zehnmal zyklisch durchlaufen werden, bis ein Beugungsbild wie in Abb. 5.2 (rechts) gezeigt, erhalten wird.

Der erstmalige Reinigungszyklus hat neben der Herstellung einer geordneten Oberfläche zudem die weitere Aufgabe, häufige Fremdatome wie C, Ca und P (z.T. auch S, Si, Cl, O)^[45] durch Diffusion aus dem Inneren der Pt(111)-Folie an die Oberfläche zu bringen, wo sie (im Falle des Kohlenstoffs) oxidativ mit Sauerstoff entfernt werden können. Andere auf die Oberfläche segregierte Fremdatome werden mit Hilfe der Sputterionen entfernt. Das anschließende schnelle Aufheizen führt zur Reorientierung der mikroskopisch aufgerauten Oberfläche.

In der Abb. 5.2(links) ist ein Röntgen-Photoelektronenspektrum des verwendeten Pt(111)

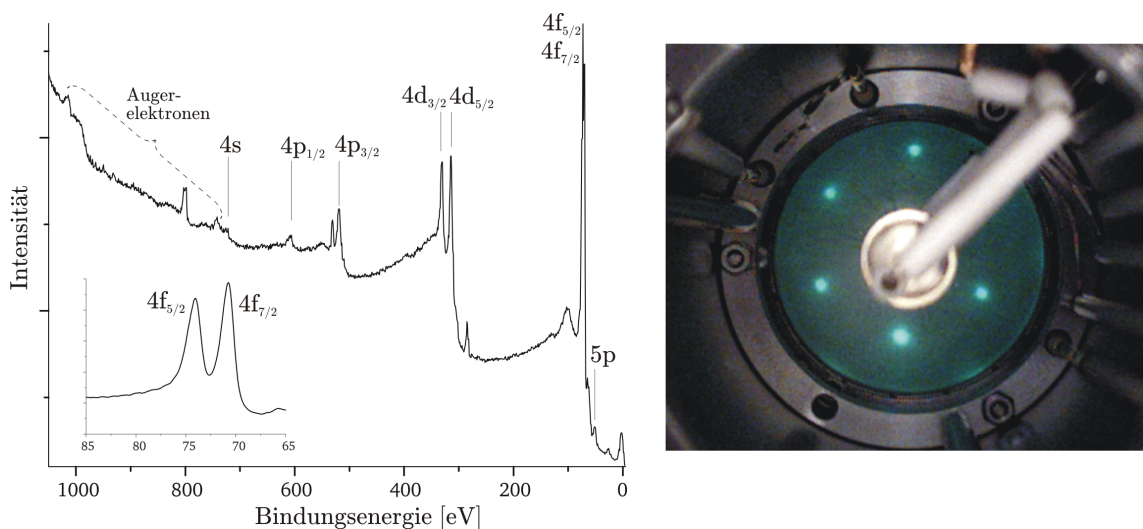


Abbildung 5.2: links: XPS-Spektrum der Pt(111)-Probe (Details siehe Text), rechts: LEED-Aufnahme des gereinigten Pt(111)-Kristalls (100 eV), zu sehen sind die hexagonal angeordneten Beugungsreflexe, wobei einer durch die Halterung der Elektronenkanone verdeckt ist.

Einkristalls gezeigt. Neben den charakteristischen Platinpeaks ist lediglich ein Kohlenstoff-peak (1s: 285 eV) und ein Sauerstoffpeak (1s: 531 eV) erkennbar. Diese Peaks sind entweder darauf zurückzuführen, dass die Probe kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt war, bevor sie in das Röntgen-Photoelektronenspektrometer (XPS) eingeschleust wurde, oder es handelt sich um CO welches zuvor in einem Adsorptionsexperiment eingesetzt wurde. Dass die Verunreinigung mit C und O tatsächlich auf eine der beiden genannten Quellen zurückzuführen ist, bestätigt auch die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), welche mittlerweile in-situ (also ohne Ausschleusen) an der aufgebauten Apparatur durchgeführt werden kann. Die AES-Untersuchungen konnten die Zuverlässigkeit der beschriebenen Reinigungsprozedur und die Sauberkeit der Probe nochmals verifizieren. Bei dem größeren Signal um 802 eV im XPS-Spektrum in Abb. 5.2 handelt es sich um einen sogenannten Geisterpeak,^[46] welcher durch Sauerstoffverunreinigung an der Mg-Röntgenanode hervorgerufen wird; dieser erscheint auch bei einer Au-Referenz.

5.3 Durchführung der Messung

Nach der Reinigung für den erstmaligen Gebrauch genügt ein einfacher Reinigungszyklus (Schritt c und d). Anschließend wird die gereinigte Probe in die Messkammer transferiert und mit der in Abs. 3.2.2 beschriebenen Kühlung innerhalb von sieben Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Daraufhin wird die Probe in den Probenhalter des Kalorimeters platziert und der Kalorimeterwagen soweit herangefahren, dass die β -PVDF-Folie in thermischen Kontakt mit dem Einkristall kommt. Der Probenhalter wird dann zusammen mit dem Kalorimeter unmittelbar vor der Blende des Gasdosierers positioniert. Dies ist schematisch in Abb. 5.3 dargestellt. Die vergoldete Blende (2 mm dick) befindet sich 6 mm vor dem Auslass des

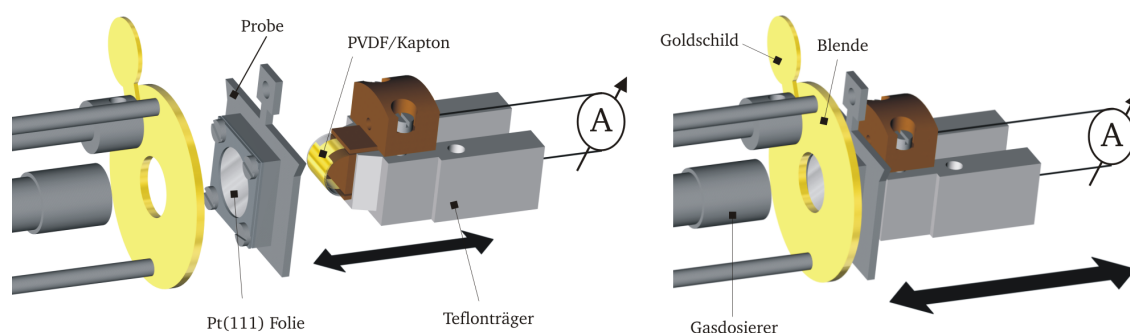


Abbildung 5.3: Schematische Vorbereitung des SCAC Experimentes: Zu Beginn der kalorimetrischen Messung wird der Teflonträger an den Probenhalter gefahren, bis ein mechanischer Kontakt zwischen β -PVDF und dem Pt(111) hergestellt ist. Dann wird die Anordnung von Probenhalter/Teflonträger unmittelbar vor die Blende gefahren.

Gasdosierers und das Blendenloch ($\phi=7$ mm) wird zu Beginn des Experimentes durch das

drehbare Goldschild abgedeckt.

Daraufhin wird die Datenaufnahme für das pyroelektrische Signal und das Signal des Druckmesskopfs im Gasdosiererreservoir, sowie des Quadrupol-Massenspektrometers gestartet. Nach einer Wartezeit von 30 Sekunden wird der gepulste Gasdosierer angeschaltet. Das Abwarten dieses Zeitintervalls ist nötig, um später in der Auswertung sicherzustellen, dass der gemessene Druck im Gasdosierer keine Drift aufweist und die Bestimmung der Stoffmenge pro Puls wie in Kap. 4.2 durchgeführt werden kann.

Die Moleküle, die nun aus dem Gasdosierer austreten, werden durch das Goldschild und die Blende daran gehindert den Pt(111)-Einkristall zu erreichen. Die in dieser Arbeit verwendeten Adsorptive können bei Raumtemperatur nicht auf Gold adsorbieren, werden also vom Schild und der Blende reflektiert.^[47] Nach wenigen Pulsen wird das Goldschild geöffnet und die Moleküle können nun auf die Pt(111)-Oberfläche treffen. Die Blende gewährleistet hierbei, dass unerwünschte Adsorption an anderen Teilen (wie z.B. an den Tantalblechen) vermieden wird. Nachdem der Adsorptionsprozess abgeschlossen ist, wird das Goldschild wieder geschlossen, um die Stabilität des gepulsten Molekularstrahls zu überprüfen. Anschließend wird der Gasdosierer ausgeschaltet und nach weiteren 30 Sekunden die Datenaufnahme beendet.

Vor und nach einer solchen kalorimetrischen Messung wird das Kalorimeter mit Laserpulsen, die durch einen Fensterflansch auf die Vorderseite des Einkristalls treffen, und einer Photodiode kalibriert (vgl. Kap 4.1).

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Benzol auf Pt(111)

6.1.1 Haftkoeffizient

In Abb. 6.1(a) ist der typische Verlauf des QMS-Signals gezeigt, welches während eines SCAC Experimentes von Benzol auf Pt(111) aufgezeichnet wurde. Unmittelbar nach Öffnen des Goldschilds bricht das QMS-Signal aufgrund der auf der Pt(111)-Folie stattfindenden Adsorption ein. Nach einer Phase von konstanter Adsorption beginnen die QMS-Peaks wieder zu wachsen, um schließlich gegen einen Sättigungswert zu streben. Basierend auf einer von D. A. King und M. G. Wells^[48] entwickelten Methode errechnet sich der *Nettohaftkoeffizient* aus der Fläche unter dem QMS-Signal $\int p_i dt$ für jeden Puls i in der folgenden Weise

$$s_{i,\text{net}} = \frac{1}{f} \left(1 - \frac{\int p_i dt}{\int p_0 dt} \right), \quad (6.1)$$

wobei das Integral $\int p_0 dt$ die Fläche unter dem QMS-Peak bei geschlossenem Goldschild ist. Der Anteil der Moleküle f , welche auf den Einkristall treffen, beträgt $0,31 \pm 0,01$ (vgl. Kap. 4.2). Die normalisierten Flächen der QMS-Peaks sind in Abb. 6.1(b) gezeigt. Aus diesen ist ersichtlich, dass die Nettoadsorption ca. 25 - 30 Pulse nach Öffnen des Goldschildes vollständig abgeschlossen ist.

Definiert man eine Monolage als Sättigungsbedeckung bei 300K, so ist die Monolage erreicht sobald der Nettohaftkoeffizient den Wert Null annimmt. Bezieht man außerdem die Anzahl der Moleküle pro Puls mit ein, welche sich aus dem Druckabfall im Gasreservoir des Gasdosierers ergeben (vgl. Kap. 4.2), kann die Anzahl an netto adsorbierten Molekülen pro Puls $N_{i,\text{net}}^{\text{ads}}$ ermittelt werden

$$N_{i,\text{net}}^{\text{ads}} = N_{\text{Puls}} \cdot f \cdot s_{i,\text{net}}. \quad (6.2)$$

Durch Summierung über alle Pulse ergibt sich eine (Monolagen-)Bedeckung von $8,4 \cdot 10^{13}$ adsorbierten Benzolmolekülen auf der verwendeten Pt(111)-Oberfläche von $0,38 \text{ cm}^2$ bei 300K. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturstellen, welche für die

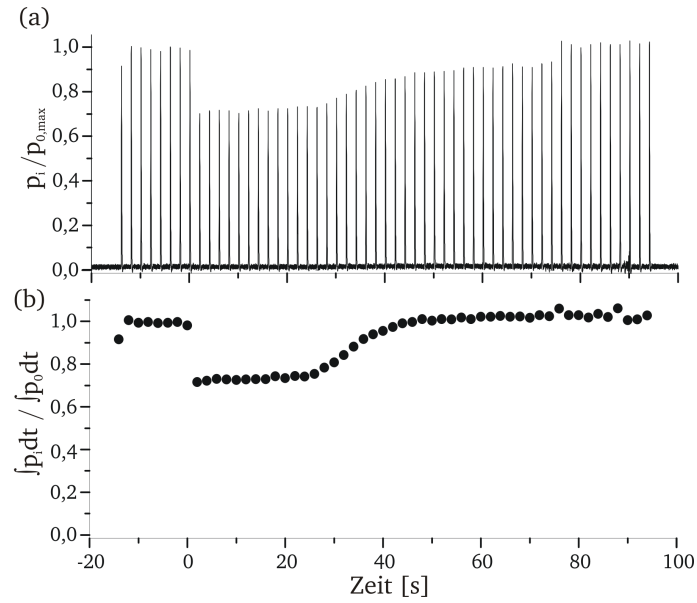


Abbildung 6.1: (a) Normalisierte QMS-Signale (78 amu) für die Adsorption von Benzol auf Pt(111) bei 300 K. Nach acht Pulsen (jeder enthält $1,8 \cdot 10^{13}$ Benzolmoleküle) wurde das Goldschild geöffnet, nach 37 Pulsen wurde das Goldschild wieder geschlossen. (b) Die Kreise stellen die normalisierten Flächen unten dem QMS-Signal für jeden Puls dar.

Monolage einen Wert von $2,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² bei gleicher Temperatur berichten.^[24] Damit kann der Gesamtbedeckungsgrad θ_i nach jedem Puls i durch

$$\theta_i = \frac{\sum_{i=1}^i N_{i,\text{net}}^{\text{ads}}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_{i,\text{net}}^{\text{ads}}} = \frac{\sum_{i=1}^i s_{i,\text{net}}}{\sum_{i=1}^{\infty} s_{i,\text{net}}} \quad (6.3)$$

bestimmt werden. Diese eben eingeführte Definition des Bedeckungsgrades weicht zwar von der in Kap. 2.1 angegebenen ab, sie erleichtert jedoch den Vergleich mit SCAC-Daten aus der Literatur, welche sich ebenfalls auf die so definierte Monolagenbedeckung bei 300 K beziehen. In Abb. 6.2 ist die Abhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten vom Bedeckungsgrad dargestellt. Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten vom Bedeckungsgrad auf einer planen Metalloberfläche kann oft mit einem Vorläufer- oder Precursorzustand vermittelten, kinetischen Modell beschrieben werden. P. Kisliuk^[49] führte dieses Adsorptionsmodell ein, in welchem sich ein Molekül zunächst in einem physisorbierten Zustand befindet, unabhängig davon, ob der Oberflächenplatz frei, oder bereits durch eine chemisorbierte Spezies belegt ist. Handelt es sich um einen bereits besetzten Platz, wird das Molekül mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit desorbieren oder zu einem Nachbarplatz hüpfen. Ist dieser neue Platz leer kann das Molekül entweder chemisorbieren oder desorbieren. Der Haftkoeffizient s in

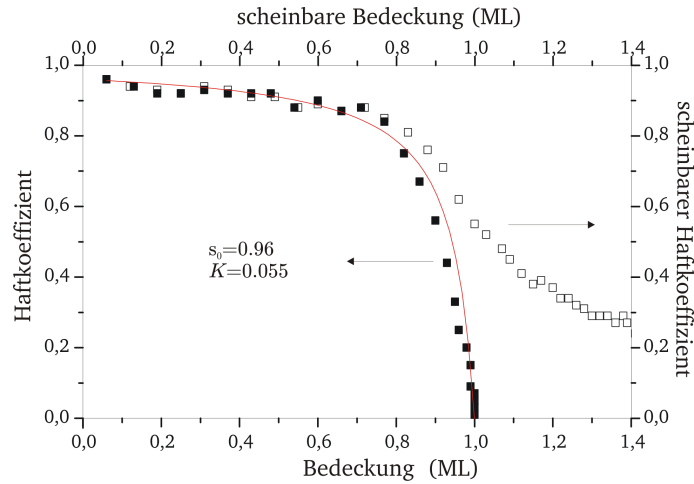


Abbildung 6.2: Bedeckungsgradabhängigkeit Nettohaftkoeffizienten (■) und des scheinbaren Haftkoeffizienten (□) für Benzol auf Pt(111) bei $T=300\text{K}$, die aus den in Abb. 6.1 gezeigten Daten gewonnen wurden. Die mit Hilfe eines Precursor vermittelten, kinetischen Modells nach Kisliuk (Gl. 6.4) angepasste Funktion ist als rote Kurve dargestellt. Eine Monolage (ML) entspricht $2,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm².

diesem Modell ergibt sich als Funktion der Bedeckung θ und des Anfangshaftkoeffizienten s_0 :

$$s = \frac{s_0}{1 + K\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)}, \text{ mit } K = \frac{k_d}{k_d + k_h}. \quad (6.4)$$

Der Kisliuk-Parameter K beinhaltet die Desorptions- und die Hüpftrate, k_d bzw. k_h . Daher beschreibt der Parameter das Maß an Mobilität des Precursor-Zustandes: kleine Werte von K bedeuten einen sehr mobilen Precursor, wohingegen $K \rightarrow 1$ einem unbeweglichen Precursor und damit einer einfachen Langmuir-Kinetik entsprechen. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass dieses Modell Adsorbatwechselwirkungen, welche über Platzblockierung hinausgehen, vernachlässigt.

Unter Verwendung von Gl. 6.4 kann mit einer Kurvenanpassung (Abb. 6.2) für den bedeckungsgradabhängigen Nettohaftkoeffizienten ein Kisliuk-Parameter von $K = 0,06 \pm 0,01$ erhalten werden. Der Wert für den Kisliuk-Parameter ist in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Wert von 0,035 von Campbell und seinen Mitarbeitern.^[24]

6.1.2 Desorptionskinetik bei $\theta > 0,8$

Mit gepulsten Molekularstrahlexperimenten kann man Desorptionseignisse zwischen den einzelnen Pulsen erkennen, indem man die Peakmaxima mit den jeweiligen Flächen unter den QMS-Peaks vergleicht. Hierfür muss Folgendes bedacht werden:

- Die Fläche unter den QMS-Signalen für jeden Puls $\int p_0 dt$ wird beim Adsorptionsexperiment durch alle Moleküle, die permanent auf der Oberfläche adsorbieren, auf $\int p_i dt$ verringert.

- Da Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, wird die Höhe $p_{0,\max}$ des QMS-Signals beim Adsorptionsexperiment auf $p_{i,\max}$ verringert. Hierzu zählen auch Moleküle, die eventuell nur kurzzeitig adsorbieren und zwischen den Pulsen wieder desorbieren.

Um nun auch die vorübergehend adsorbierten Moleküle zu berücksichtigen, wird der so genannte *scheinbare Haftkoeffizient* eingeführt, welcher sich in Analogie zu Gl. 6.1 für jeden Puls ergibt

$$s_{i,\text{app}} = \frac{1}{f} \left(1 - \frac{p_{i,\max}}{p_{0,\max}} \right), \quad (6.5)$$

mit dem einzigen Unterschied, dass nun die Peakmaxima für die Berechnung von $s_{i,\text{app}}$ benutzt werden. Das Peakmaximum, welches hier zu bestimmen ist, wird $50 \pm 2 \text{ ms}$ nach Öffnen des Gasdosierers erreicht, weil dann keine neuen Moleküle mehr in die Messkammer eintreten. Da das QMS-Signal aus der Faltung des rechteckigen Pulses vom Gasdosierer mit einer Exponentialfunktion entsteht, welche sich wiederum aus der Pumprate ergibt, würde die Integration des QMS-Signals über die Dauer der Öffnungszeit des Gasventils zu dem gleichen Resultat führen. Daher ist der scheinbare Haftkoeffizient, der hier benutzt wird äquivalent zu dem Ausdruck „Kurzzeit-Haftkoeffizient“, der oft in der Literatur gebraucht wird.^[50]

In der gleichen Weise wie der Nettobedeckungsgrad berechnet wurde, kann mit der Anzahl an scheinbar adsorbierten Molekülen pro Puls $N_{i,\text{app}}^{\text{ads}}$ eine scheinbare Bedeckung bestimmt werden. Da der scheinbare Haftkoeffizient auch die vorübergehend adsorbierten Moleküle einschließt, und somit die Desorption zwischen den Pulsen keine Berücksichtigung findet, kann die scheinbare Bedeckung größer als eins werden. Der scheinbare Haftkoeffizient ist als Funktion der Bedeckung ebenfalls in Abb. 6.2 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass der Netto- und der scheinbare Haftkoeffizient das gleiche Verhalten für Bedeckungen zwischen $\theta = 0 - 0,8$ zeigen, während für größere Werte von θ der Nettohaftkoeffizient gegen Null läuft und der scheinbare Haftkoeffizient gegen einen konstanten Wert strebt. Mit anderen Worten: bei Bedeckungen $\theta > 0,8$ wird ein Teil der Benzolmoleküle vorübergehend adsorbiert und innerhalb von 2 s zwischen den Gaspulsen wieder desorbiert.

Um mehr über diesen Desorptionsprozess in Erfahrung zu bringen, wurde ein einfaches kinetisches Modell von aufeinander folgenden Elementarschritten konstruiert. Hierfür wurde angenommen, dass ein Molekularstrahlpuls auf den Einkristall trifft und dass sich daraufhin eine Anzahl $N_{\text{ads}}(0)$ an vorübergehend adsorbierten Molekülen A_{ads} auf dem Einkristall befindet. Diese Moleküle verlassen die Oberfläche mit einer Geschwindigkeitskonstanten für die Desorption von $k_d = 1/\tau_d$. Das bedeutet, dass sich ein großer Teil der vorübergehend adsorbierten Moleküle wieder in der Gasphase befinden werden, nachdem sie für eine mittlere Zeit τ_d auf der Oberfläche verweilten. Die desorbierten Moleküle A_g verbleiben daraufhin in der Gasphase auch nur für eine gewisse Zeit τ_p , bevor sie die Vakuumapparatur durch die Turbomolekularpumpe verlassen. Daher ist τ_p invers zur Geschwindigkeitskonstante der

Pumprate $k_p = 1/\tau_p$.

Das kinetische Modell mit Folgereaktionsschritten kann demnach beschrieben werden durch



Beachtet man zusätzlich, dass es auch eine Anzahl $N_g(0)$ an Molekülen gibt, die nie auf der Oberfläche haften, so kann die Gesamtzahl der zum Zeitpunkt t in der Gasphase befindlichen Teilchen definiert werden als:

$$N_g(t) = (N_g(0) + \frac{k_d}{k_p - k_d} N_{\text{ads}}(0)) \cdot e^{-t/\tau_p} + \frac{k_d}{k_p - k_d} N_{\text{ads}}(0) \cdot e^{-t/\tau_d}. \quad (6.7)$$

Für den Fall, dass das Goldschild geschlossen ist, kann weder permanente noch vorübergehende Adsorption stattfinden, daher reduziert sich Gl. 6.7 für diesen Fall zu:

$$N'_g(t) = N_g(0)' \cdot e^{-t/\tau_p}. \quad (6.8)$$

Eine Kurvenanpassung der Gl. 6.8 an den späteren Teil des QMS-Signals (mit dem geschlossenen Goldschild) liefert den Wert von $\tau_p = 36 \text{ ms}$ und damit eine Geschwindigkeitskonstante für die Pumprate von $k_p = 28 \text{ s}^{-1}$. Aus der Saugleistung ($S = 4501/\text{s}$) und dem Volumen des Rezipienten ($V = 15 \text{ l}$) kann ein ähnlicher Wert von $k_p = S/V = 30 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. In Abb. 6.3(a) sind zwei QMS-Signale gezeigt. Ein QMS-Peak, der von einem Gaspuls mit geschlossenem Goldschild stammt (gestrichelte Linie) und ein zweiter QMS-Peak, der bei einer Nettobedeckung von $\theta \approx 1$ (durchgezogene Linie) aufgenommen wurde. Die Peakhöhe ist bei geschlossenem Goldschild höher, sie fällt allerdings auch stärker ab als das Signal mit

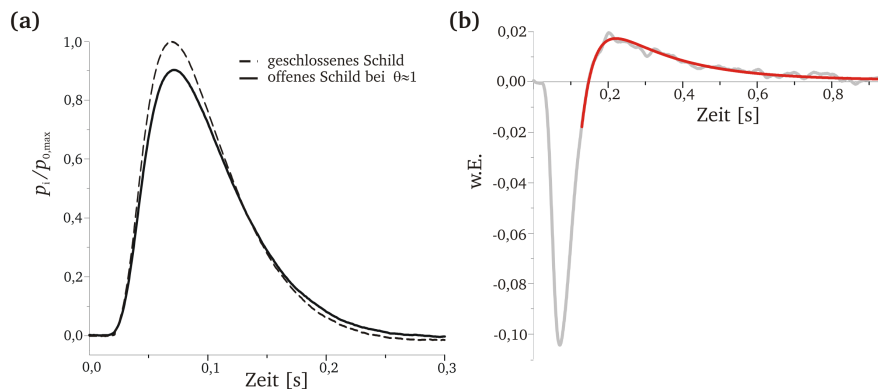


Abbildung 6.3: Auftreten von kurzzeitiger Adsorption bei $\theta \approx 1$. (a) gemittelte QMS-Peaks mit geschlossenem Goldschild (gestrichelte Linie) und geöffnetem Goldschild bei $\theta \approx 1$ (durchgezogene Linie). Die Differenz zwischen den beiden Signalen (graue Linie) ist in (b) dargestellt, zusammen mit der roten Linie, welche eine Anpassung aus Gl. 6.7 und Gl. 6.8 darstellt.

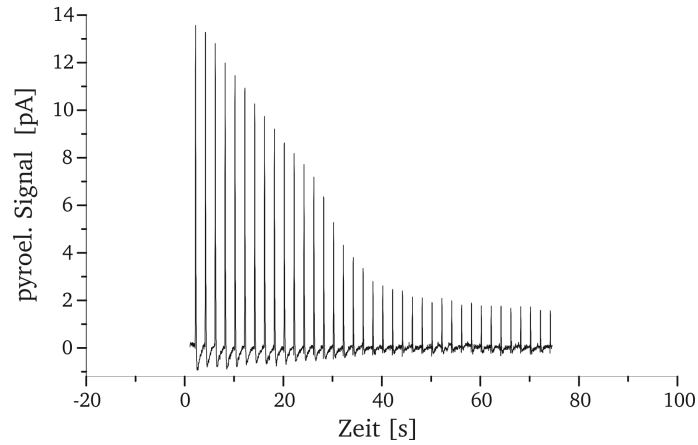


Abbildung 6.4: Pyroelektrisches Signal für die Adsorption von Benzol auf Pt(111), welches zusammen mit den in Abb. 6.1 gezeigten QMS-Daten aufgenommen wurde.

geöffneten Goldschild, weil keine vorübergehende Adsorption mit darauffolgender Desorption stattfindet. Dennoch ist die Fläche unter den beiden Pulsen gleich, wie man aus Abb. 6.1(b) entnehmen kann. Um den Sachverhalt noch besser zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.3(b) die Differenz der beiden QMS-Signale gezeigt. Die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante wurde durch Anpassung von $N_g(t) - N'_g(t)$ mit Hilfe von Gl. 6.7 und Gl. 6.8 an die gemessenen Daten erhalten (rote Linie in Abb. 6.3). Daraus ergibt sich eine Verweilzeit von $\tau_d = 180 \pm 20 \text{ ms}$ bzw. eine Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von $k_d = 5,6 \text{ s}^{-1}$ bei der Sättigungsbedeckung.

Mit Hilfe des eben ermittelten Wertes für k_d und des Kisliuk-Parameters $K = 0,055$ kann somit unter Verwendung von Gl. 6.4 die Geschwindigkeitskonstante des Hüpfprozesses $k_h = 95,5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Aus dem Wert für die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante können außerdem Informationen über den Übergangszustand bei der Desorption gewonnen werden, welche am Ende des nächsten Unterkapitels diskutiert werden.

6.1.3 Mikrokolorimetrie

In Abb. 6.4 ist der typische Verlauf des pyroelektrischen Signals gezeigt, wie er bei SCAC Experimenten für Benzol auf Pt(111) beobachtet wird (die Signale gehören zu der in Abb. 6.1 dargestellten Messung). Die Peakhöhen des pyroelektrischen Stromes sind ein Maß für die freigesetzte Wärme während der Adsorption. Diese nehmen für die ersten 13 Benzolpulse fast linear ab, obwohl der Haftkoeffizient für diese annähernd konstant bleibt (vgl. Abb. 6.2). Die Ausschläge nehmen anschließend stärker ab, um dann gegen einen konstanten Wert zu streben.

Die differentiellen molaren Adsorptionswärmen $q_{cal,i}$ berechnen sich durch Division der bei der Adsorption freigewordenen Wärmen durch die Anzahl an der beim Prozess scheinbar adsorbierten Molekülen $N_{i,app}^{ads}$ multipliziert mit der Avogadro-Konstanten. Die Anzahl der scheinbar adsorbierten Moleküle muss hier verwendet werden, da die Höhe der detektierten

Wärmesignale nur durch die adsorbierten Benzolmoleküle verursacht wird und die Desorption auf einer größeren Zeitskala stattfindet (vgl. Kap. 4.1). Die differentiellen molaren Adsorptionswärmen für jeden Puls $q_{\text{cal},i}$ werden der jeweiligen Nettobedeckung θ_i zugeordnet. Im letzten Schritt muss der Beitrag der kinetischen Energie der Benzolmoleküle in dem gepulsten Molekularstrahl berücksichtigt werden. Daher werden die beobachteten molaren Wärmen $q_{\text{cal},i}$ korrigiert, um die differentiellen molaren Adsorptionsenthalpien zu erhalten (vgl. Gl. 2.12):

$$q_{\text{ads},i} = \Delta H_{\text{ads},i} = -(q_{\text{cal},i} + \frac{1}{2}RT). \quad (6.9)$$

Diese sind in Abb. 6.5 zusammen mit den integralen Adsorptionsenthalpien (schwarze Linie)

$$\Delta H_{\text{ads,integ}} = \frac{\sum_1^i \Delta H_{\text{ads},i} \cdot \Delta \theta_i}{\sum_1^i \Delta \theta_i} \quad (6.10)$$

dargestellt. Die gemessene Bedeckungsgradabhängigkeit der differentiellen Adsorptionsent-

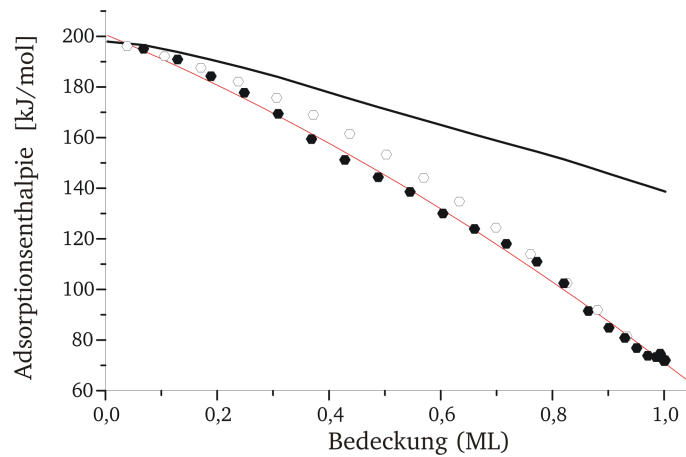


Abbildung 6.5: Mittelwert aus drei Messungen (●) der differentiellen molaren Adsorptionsenthalpien, im Vergleich zu den Literaturwerten von H. M. Ajo *et al.* (○)^[29]; durchgezogene Linie: integrierte molare Adsorptionsenthalpien. Die rote Linie ist eine quadratische Anpassung an die Messdaten.

halpie nimmt von anfangs 200 kJ/mol ($\theta = 0$) auf 72 kJ/mol ($\theta \approx 1$) ab. Diese Abhängigkeit kann mit einer quadratischen Gleichung der Form $(199 - 77\theta - 51\theta^2)$ kJ/mol beschrieben werden. Die erhaltenen Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[24] Der relative Fehler der Messung beträgt ungefähr 5 kJ/mol, die absoluten Fehler bezüglich der Unsicherheiten bei der Bestimmung der optischen Reflektivität des Pt(111), und der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Anzahl der Moleküle pro Puls N_{Puls} beträgt ungefähr 4% bzw. 2,5%. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Adsorptionsenthalpie unabhängig vom Anteil f (und damit von seinem Fehler) ist. Bei den durchgeführten Messungen im Rahmen dieser Arbeit konnte keine Dehydrogenierung des Benzols bei 300 K festgestellt

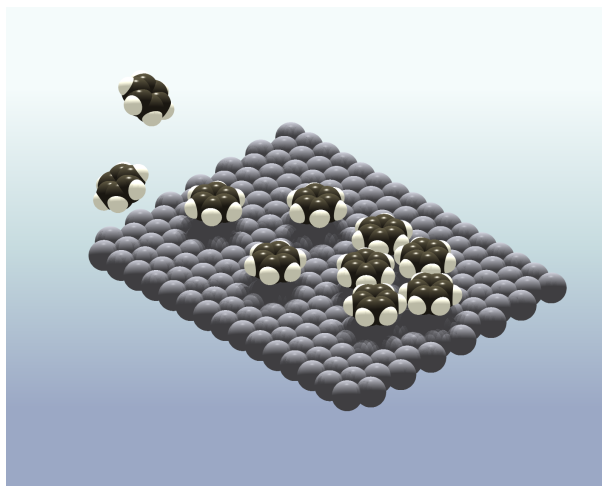


Abbildung 6.6: Illustration der Adsorption von Benzol auf Pt(111), die Benzolmoleküle adsorbieren planar auf dem Einkristall

werden, was in Übereinstimmung mit TDS-Experimenten ist. Aus diesen ist bekannt, dass Benzol bis ungefähr 350 K molekular adsorbiert, oberhalb dieser Temperatur können zwei Fälle unterschieden werden: Beträgt die Bedeckung weniger als $\theta < 0,4$, so dehydrogenieren die Benzolmoleküle vollständig über einen Temperaturbereich von 400 bis 800 K unter Bildung graphenartiger Strukturen.^[51] Für größere Bedeckungen $0,4 < \theta < 1$ desorbieren die Benzolmoleküle intakt über einen Temperaturbereich von 350 – 550 K, bis eine Bedeckung von $\theta \approx 0,4$ erreicht wird und wieder Dehydrogenierung einsetzt.^[52–54] Ebenfalls aus diesen TDS-Experimenten ist die in Abs. 6.1.1 erwähnte Sättigungsbedeckung von $2,3 \cdot 10^{14}$ Benzolmolekülen pro cm^2 bei 300 K bekannt. Demnach kämen 6,5 Platinatome auf ein Benzolmolekül. Dieses Ergebnis legte nahe, dass sich die Benzolmoleküle, wie in Abb. 6.6 gezeigt, parallel zu Oberfläche anordnen. Tatsächlich konnte dies durch Schwingungsspektroskopie^[55,56,56,57] und vor allem winkelaufgelöster UV-Photoelektronenspektroskopie^[58] und Röntgenabsorptionsspektroskopie^[59,60] gezeigt werden. Über die genauen lokalen Anordnung der Benzolringe auf der Oberfläche herrscht hingegen noch immer Uneinigkeit.

Aus den TDS-Daten kann nur eine Adsorptionseenthalpie von 121 – 133 kJ/mol bei $\theta \approx 0,8$ abgeschätzt werden.^[24] Diese sind in guter Übereinstimmung mit den hier ermittelten mikrokolorimetrischen Daten, insbesondere wenn man bedenkt, dass die Werte mit der Redhead Methode abgeschätzt wurden. Die Adsorptionseenthalpien bei niedriger Bedeckung sind aufgrund der eben beschriebenen Dehydrogenierung mittels TDS nicht zugänglich.

Aus dem kinetischen Modell des Desorptionsverhaltens bei der Sättigungsbedeckung wurde eine Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von $k_d = 5,6 \text{ s}^{-1}$ bestimmt, welche es ermöglicht, die freie Enthalpie für die Aktivierung des Desorptionsprozesses $\Delta G_d^\ddagger = -\ln(k_d/\nu)RT$ zu berechnen. Dazu wird ein präexponentieller Faktor aus der Theorie des Übergangszustandes von $\nu = kT/h = 6,25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ verwendet, der zu einem Wert von $\Delta G_d^\ddagger = 68 \text{ kJ/mol}$ führt. Beim Vergleich von ΔG_d^\ddagger mit den Werten der Adsorptionseenthalpie bei der Sättigungs-

bedeckung zeigt sich, dass die beiden Werte ungefähr gleich groß sind. Daraus folgt, dass beim Durchlaufen des Übergangszustandes während des Desorptionsprozesses die Entropieänderung (genauer $T\Delta S_d^\ddagger$) vernachlässigbar ist. Zu dem gleichen Resultat kommt man über die Annahme, dass keine weitere Aktivierungsbarriere existiert. Die Desorptionsenergie errechnet sich bei $\theta \approx 1$ dann wie folgt aus den kalorimetrischen Daten: $E_d = \Delta H_{\text{ads}} - RT/2 = 71 \text{ kJ/mol}$. Dies führt unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung zu einem präexponentiellen Faktor von $\nu = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, also einen vergleichbaren Wert wie aus der Theorie des Übergangszustandes. Das Ergebnis deutet somit auf einen Übergangszustand hin, welcher sich kaum vom Grundzustand des adsorbierten Benzols unterscheidet und somit mit einer vernachlässigbaren Entropieänderung verbunden ist.

6.2 CO auf Pt(111)

6.2.1 Haftkoeffizient

Eine typische Messreihe, die während eines SCAC Experimentes von CO auf Pt(111) aufgenommen wurde, ist in Abb. 6.7 gezeigt. Unmittelbar nach Öffnen des Goldschilds sind die QMS-Peaks aufgrund der auf der Pt(111)-Folie stattfindenden Adsorption kleiner. Die QMS-Peaks beginnen aber unmittelbar danach annähernd linear anzuwachsen, um schließlich gegen einen Sättigungswert zu streben. Der Sättigungswert liegt jedoch etwas unter dem ursprünglichen Wert bei geschlossenem Goldschild, da auch hier Desorption zwischen den Pulsen stattfindet. In Analogie zu Benzol errechnet sich der Nettohaftkoeffizient nach Gl. 6.1

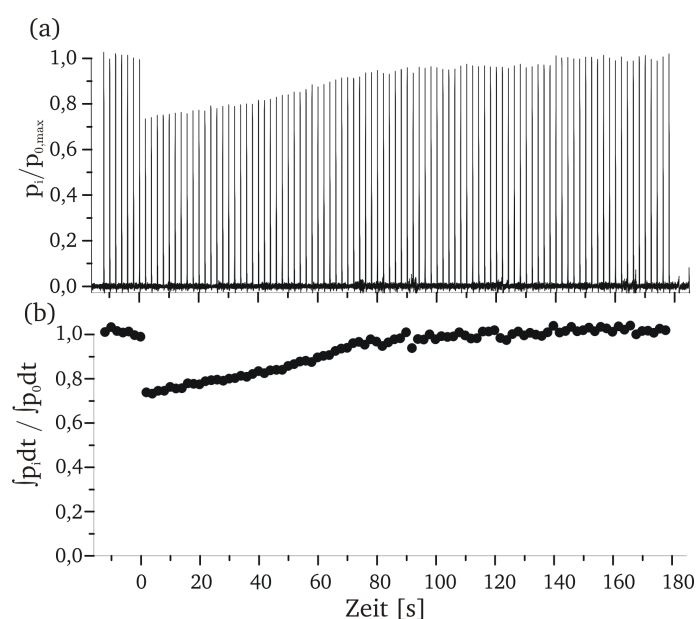


Abbildung 6.7: (a) Normalisierte QMS-Signale (28 amu) für die Adsorption von CO auf Pt(111) bei 300 K. Nach sieben Pulsen (jeder enthält $4 \cdot 10^{13}$ CO Moleküle) wurde das Goldschild geöffnet, nach 68 Pulsen wurde das Goldschild wieder geschlossen. (b) Die Kreise stellen die normalisierte Flächen unter dem QMS-Signal dar.

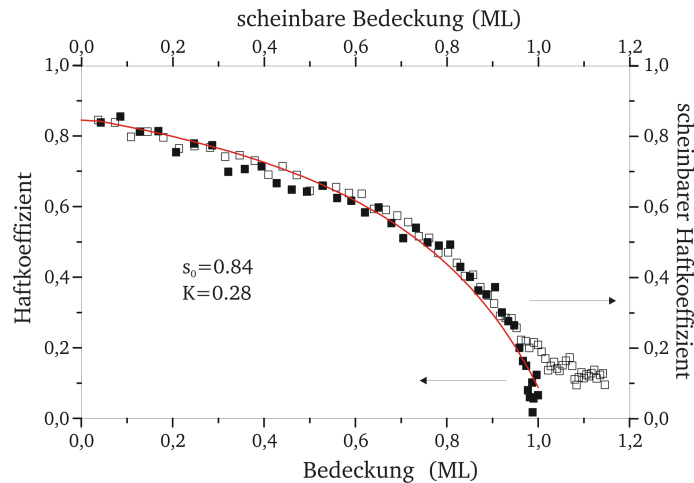


Abbildung 6.8: Bedeckungsgradabhängigkeit des scheinbaren (□) und des Nettohaftkoeffizienten (■), gemessen für CO auf Pt(111) bei $T = 300\text{ K}$ aus Abb. 6.7. Beste Anpassung für den Nettohaftkoeffizienten unter Verwendung der Gl. 6.4 (rote Linie). Eine Monolage (ML) entspricht $7,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/ cm^2 .

mit dem gleichen Anteil von $f = 0,31$. Mit Hilfe von Gl. 6.3 ergibt sich eine Gesamtbedeckung von $(7,5 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$ Moleküle/ cm^2 bei 300 K. Dieser Wert ist innerhalb der experimentellen Unsicherheit in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten^[61–63] und soll ab hier als Monolage definiert werden. Nach dieser Definition kommen bei einer Monolage ungefähr zwei Platinatome ($1,505 \cdot 10^{15}$ Pt/ cm^2)^[61] auf ein adsorbiertes CO-Molekül bei 300 K. Die Bedeckungsgradabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten ist in Abb. 6.8 dargestellt. Wendet man wieder das Kisliuk Modell auf die CO-Daten an, so erhält man einen Anfangshaftkoeffizient von $s_0 = 0,84 \pm 0,01$ und $K = 0,28 \pm 0,01$. Beide Werte stimmen gut mit denen aus der Literatur für 300 K überein. Diese schwanken für s_0 von 0,80 bis 0,85^[14,63–65] und für K zwischen 0,26^[62] und 0,30^[63].

Der scheinbare Haftkoeffizient und die damit verbundene scheinbare Bedeckung bei 300 K ist auch in Abb. 6.8 dargestellt. Es fällt auf, dass der Netto- und der scheinbare Haftkoeffizient bei Bedeckungen zwischen $\theta = 0 - 0,95$ das gleiche Verhalten zeigen, dann allerdings der Nettohaftkoeffizient gegen Null strebt, während der scheinbare Haftkoeffizient gegen einen endlichen Wert läuft. Diese Beobachtung für $\theta > 0,95$ kann wiederum vorübergehend adsorbierten CO-Molekülen zugeschrieben werden, die innerhalb von 2 s zwischen den Gaspulsen desorbieren.

6.2.2 Mikrokalorimetrie

Der charakteristische Verlauf des pyroelektrischen Stromes, welcher gleichzeitig mit dem in Abb. 6.7 gezeigten SCAC Experiment von CO auf Pt(111) aufgenommen wurde, ist in Abb. 6.9 dargestellt. Die Peakhöhen, d.h. die freiwerdenden Wärmen, nehmen beinahe linear für die ersten 25 CO-Pulse ab, verringern sich dann jedoch langsamer, bis sie einen

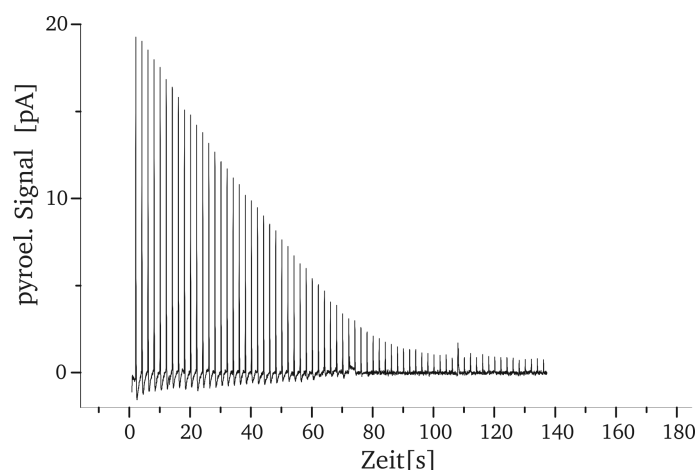


Abbildung 6.9: Pyroelektrische Signale für die Adsorption von CO auf Pt(111), aufgenommen zusammen mit den in Abb. 6.7 gezeigten QMS-Signalen.

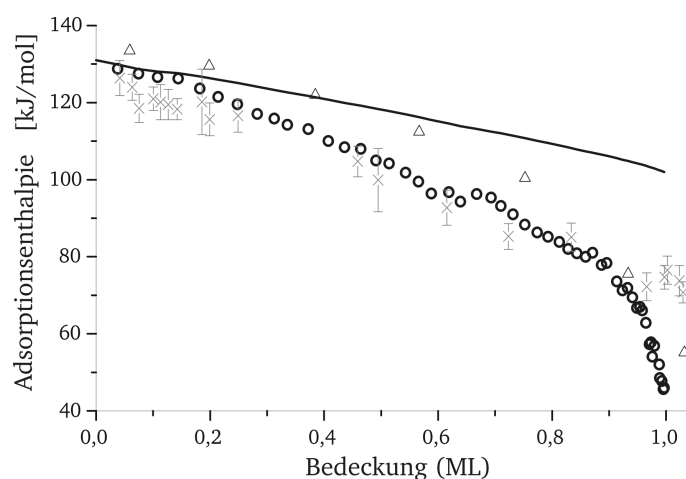


Abbildung 6.10: Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionseenthalpien für CO auf Pt(111) bei 300K: Mittelung von vier Messungen für die differentiellen Adsorptionswärmen(●), die integralen Adsorptionswärmen sind als schwarze Linie dargestellt. Zum Vergleich sind Literaturwerte aus TDS-Messungen von Seebauer *et al.*^[65](△) sowie Whitman und Ho^[66](×) gezeigt.

stationären Zustand erreichen. In gleicher Weise wie für Benzol werden aus den gemessenen Wärmen jedes Pulses und der Stoffmenge an adsorbierten Moleküle pro Puls die differentiellen molaren Adsorptionswärmen $q_{\text{cal},i}$ berechnet. Die daraus errechneten differentiellen und integralen molaren Adsorptionseenthalpien sind in Abb. 6.10 gezeigt. Der relative und der absolute Fehler ist entsprechen denen der Benzolmessung auf Pt(111). Der Verlauf der differentiellen Adsorptionseenthalpie lässt sich grob mit einem linearen Abklingen von anfänglich 131 kJ/mol bis 80 kJ/mol für ($\theta = 0 - 0,9$), gefolgt von einem rapiden Abfallen auf 45 kJ/mol bei der Sättigungsbedeckung $\theta \approx 1$ beschreiben.

Aus Desorptionsexperimenten werden in der Literatur anfängliche Adsorptionseenthalpien von typischerweise 124 kJ/mol bis 146 kJ/mol berichtet.^[61,63,65–70] Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den gemessenen kalorimetrischen Daten liegt damit die Vermutung

nahe, dass keine zusätzliche Energiebarriere für die Desorption existiert. Aus einem anderen SCAC Experiment wurde von der Gruppe um D. A. King ein etwas höherer Wert erhalten ($187 \pm 11 \text{ kJ/mol}$).^[14] Der Unterschied zu den hier gezeigten Ergebnissen ist, wie eingangs erwähnt, vermutlich auf die dünnere, und damit defektreichere Pt(111)-Folie zurückzuführen.

Wie aus XPS-Untersuchungen bekannt ist, besetzen auf Pt(111) bei 300K und niedrigem

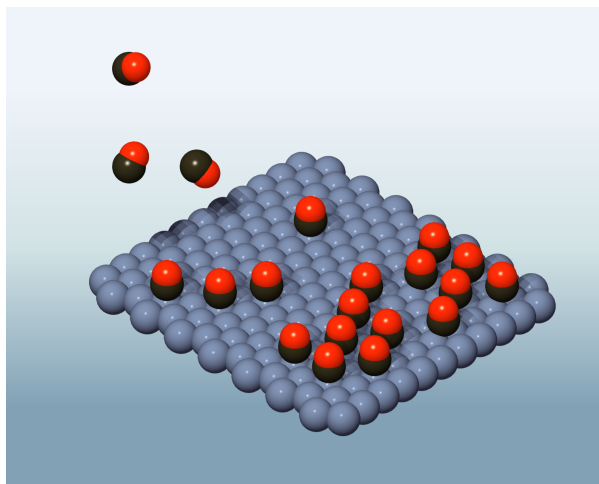


Abbildung 6.11: Illustration zur Adsorption von CO auf Pt(111): Die CO-Moleküle adsorbieren bei niedriger Bedeckung über den Platinatomen (links) und mit steigender Bedeckung auch verbrückend (rechts).

Bedeckungsgrad fast alle CO-Moleküle Plätze direkt über den Platinoberflächenatomen (on-top). Selbst für Bedeckungen von $\theta = 0,5$ sind immer noch ungefähr 80% der CO-Moleküle on-top und nur 20% verbrückend gebunden.^[68] Daher sollte man, will man die erhaltenen Werte bei $\theta = 0,5$ mit quantenchemischen Berechnungen vergleichen, theoretisch ermittelte Werte für die on-top Adsorptionsenthalpien (und verbrückende, falls verfügbar) berücksichtigen. Bei dem Vergleich müssen die gemessenen differentiellen Adsorptionswärmen von $\theta = 0$ bis $\theta = 0,5 \text{ ML}$ außerdem integriert werden. Die SCAC-Ergebnisse und die aus der Theorie berechneten Werte sind in der Tab. 6.1 zusammengefasst. Anhand der Tabelle wird

Tabelle 6.1: Vergleich von theoretischen und experimentell gemessenen integralen Adsorptionsenergien bei $\theta = 0,5$.

ΔH_{ads}	DFT Methode	Ref.
180 kJ/mol	PW91	Lynch <i>et al.</i> ^[71]
153 kJ/mol	B88+P86	Zhang <i>et al.</i> ^[72]
150 kJ/mol	LDA+PW91	Bleakley <i>et al.</i> ^[73]
129 kJ/mol	RPBE	Gajdoš <i>et al.</i> ^[74]
117 kJ/mol	RPBE	Abild-Pedersen <i>et al.</i> ^[75]
117 kJ/mol	experimentell	diese Arbeit

die Verbesserung in den theoretischen Berechnungen in den letzten Jahren sichtbar. Die älteren Berechnungen basieren auf dem Perdew-Wang-91-Funktional (PW91) (oder dem noch

älteren P86 und P88), wohingegen die neueren Untersuchungen das überarbeitete Perdew-Burke-Ernzerhof Funktional (RPBE)^[76] benutzen. Die aktuellste quantenchemische Rechnung von Abild-Pedersen *et al.*^[75] zeigt beinahe perfekte Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, auch wenn die Rechnungen sich auf eine Temperatur von 0 K beziehen.

Neben den Anfangsadsorptionsenthalpien oder Werten bei einer bestimmten Bedeckung, ist deren Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad von größerem Interesse. Die aus dem SCAC-Experimenten ermittelten Daten für die differentiellen Adsorptionswärmen können mit einem linearen Verlauf mit einer Steigung von $-38(\pm 3)$ kJ/mol pro ML (für $0 < \theta < 0,3$) angenähert werden. Dieser Wert ist im Rahmen der experimentellen Fehler in guter Übereinstimmung mit verschiedenen Desorptionsexperimenten (vgl. Tab. 6.2).

Die Steigungen aus den Desorptionsexperimenten, die ein kinetisches Modell erster Ord-

Tabelle 6.2: Vergleich der Bedeckungsgradabhängigkeit der differentiellen Adsorptionsenthalpien mit Desorptionsexperimenten

$\Delta H_{\text{ads}}(\theta = 0)$	Steigung [kJ/mol]	Bereich von θ	Methode	Referenz
133 kJ/mol	$-29(\pm 10)$	0-0,26	He Streuung ^{★,A}	Poelsema <i>et al.</i> ^[69]
133 kJ/mol	$-39(\pm 8)$	0-0,3	TDS ^{★,F}	Kelemen <i>et al.</i> ^[70]
131 kJ/mol	$-38(\pm 3)$	0-0,3	SCAC	diese Arbeit
135 kJ/mol	$-35(\pm 5)$	0-0,4	LITD ^C	Seebauer <i>et al.</i> ^[65]
126 kJ/mol	$-44(\pm 10)$	0-0,45	TTDS ^{HK}	Whitman <i>et al.</i> ^[66]
135 kJ/mol	$-48(\pm 6)$	0-0,45	TDS ^{★,F}	Kelemen <i>et al.</i> ^[70]
132 kJ/mol	$-52(\pm 2)$	0-0,45	SCAC	diese Arbeit
137 kJ/mol	$-36(\pm 8)$	0-0,54	TDS ^{★,R,j}	Campbell <i>et al.</i> ^[63]
138 kJ/mol	$-32(\pm 9)$	0-0,6	XPS ^{★,t,W,i}	Kinne <i>et al.</i> ^[68]
137 kJ/mol	-27	0-0,9	TDS ^{★,R,i}	Ertl <i>et al.</i> ^[61]
124 kJ/mol	-27	0-0,9	TDS ^{★,R,i}	McCabe und Schmidt ^[67]
141 kJ/mol	$-65(\pm 5)$	0-0,9	LITD ^C	Seebauer <i>et al.</i> ^[65]
126 kJ/mol	$-62(\pm 4)$	0-0,9	TTDS ^{HK}	Whitman <i>et al.</i> ^[66]
138 kJ/mol	$-63(\pm 2)$	0-0,9	SCAC	diese Arbeit

★ Kinetik erster Ordnung mit konstantem präexponentiellen Faktor $j \nu = 4 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ $i \nu = 1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

^t zeitaufgelöste isotherme Desorption (XPS) ^W Wigner-Polanyi-Gleichung ^A Arrhenius-Auftragung

^R Redhead Analyse ^C Clausius-Clapeyron Gleichung ^F Falconer und Madix^[77]

^{HK} Habenschaden und Küppers Methode

nung mit einem festen präexponentiellen Faktor ν benutzten, sind dabei mit einem Stern gekennzeichnet. Wie zu erkennen ist, stimmen diese Werte weniger gut mit den SCAC Daten überein, deren Steigung für die differentiellen Adsorptionsenthalpien mit höheren Bedeckung größer wird. Weil die von Kelemen *et al.*^[70] gemessenen Isothermen implizierten, dass sich bei Bedeckungen größer als $\theta = 0,45$ die Desorptionsordnung verändert (und nahe der Sättigungsbdeckung $\theta = 1$ sogar negativ wurde) stellten sie die Verwendbarkeit eines Desorptionsprozesses erster Ordnung mit einem konstanten präexponentiellen Faktor für das System CO/Pt(111) in Frage. Die besagte Ermittlung der Desorptionsordnung erfolgte unter Verwendung der logarithmierten Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 2.5) und Auftragung von $\ln(r_{\text{des}})$ gegen $\ln(\theta)$ bei konstanter Temperatur und $\nu = \text{konst.}$. Aus der Steigung der daraus

resultierenden Geraden ist dann die Desorptionsordnung ablesbar. Auch J. L. Taylor und W. H. Weinberg^[78] kritisierten, dass diese Darstellung, welche die Desorptionsordnung ergibt, wie sie von J. L. Falconer und R. J. Madix^[77] eingeführt wurde, nicht die Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors berücksichtigt. Mit anderen Worten, bei höherer Bedeckung wird sich nicht die Ordnung der Desorptionskinetik, sondern vielmehr der präexponentielle Faktor ν ändern. Dies würde erklären, weshalb die Adsorptionseenthalpien sehr gut in Bereich von $\theta = 0 - 0,45$ übereinstimmen, aber bei höherer Bedeckung aufgrund des konstant gehaltenen präexponentiellen Faktors stärker abweichen.

Darüber hinaus gelang es Seebauer *et al.*^[65] aus ihren Messungen die Bedeckungsgradabhängigkeit von $\nu(\theta)$ zu ermitteln. Der präexponentielle Faktor wies anfangs einen Wert von $10^{14,4 \pm 0,5} \text{ s}^{-1}$ auf und fiel bis auf einen Wert von $10^{7,5} \text{ s}^{-1}$ bei der Sättigungsbedeckung ab. Sie benutzten kein desorptionskinetisches Modell, sondern wandten die Clausius-Clapeyron Gleichung auf ihre Laser induzierten Desorptionsmessungen an. Ihre Bedeckungsgradabhängigkeit der differentiellen Adsorptionswärme weist über den Bereich von $\theta = 0 - 0,9$ eine Steigung von $-67(\pm 6) \text{ kJ/mol}$ auf, was sehr gut zu den hier ermittelten SCAC Daten passt. Auch mit den Ergebnissen von L. J. Whitman und W. Ho^[66] ist eine sehr gute Übereinstimmung zu finden (vgl. Abb. 6.10). Unter Verwendung der Methode nach Habenschaden und Küppers ermittelten sie, dass der präexponentielle Faktor von anfänglich $10^{13 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ auf $10^{10 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ bei der Sättigungsbedeckung abfiel.

Mit Hilfe des kinetischen Modells (Gl. 6.7 und Gl. 6.8) kann aus dem Desorptionsverhalten wieder der präexponentielle Faktor von CO auf Pt(111) bei der Sättigungsbedeckung berechnet werden. Aus der mittleren Verweilzeit τ_d für die vorübergehend adsorbierten CO-Moleküle von $50 \pm 20 \text{ ms}$ bzw. $k_d = 20 \text{ s}^{-1}$ kann ferner die Geschwindigkeitskonstante des Hüpfprozesses $k_h = 51 \text{ s}^{-1}$ mittels Gl. 6.4 bestimmt werden. Nimmt man weiterhin an, dass keine zusätzliche Aktivierungsbarriere existiert, erhält man aus der gemessenen Adsorptionseenthalpie bei $\theta \approx 1$ eine Desorptionsenergie von $E_d = \Delta H_{\text{ads}} - RT/2 = 45 \text{ kJ/mol}$ und somit unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung einen präexponentiellen Faktor von $\nu = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert deutet auf einen stark eingeschränkten Übergangszustand hin und ist viel kleiner als die präexponentiellen Faktoren, die zur Auswertung der TDS Spektren benutzt wurden, aber in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Seebauer *et al.*,^[65] sowie L. J. Whitman und W. Ho^[66].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur Messung der Bedeckungsgradabhängigkeit von Adsorptionsenthalpien auf Einkristallen mittels Mikrokalorimetrie aufgebaut. In diesem Zusammenhang konnte ein neues gepulstes Gasdosiersystem entwickelt werden, welches zuverlässig sowohl Gase als auch Dämpfe von Flüssigkeiten, welche einen Dampfdruck von größer 0,1 mbar besitzen, dosieren kann. Dabei kann die Stoffmenge der Moleküle mit Femtomolgenauigkeit aus dem Druckabfall innerhalb des Gasreservoirs bestimmt werden. Die Funktionsfähigkeit der Apparatur wurde beispielhaft an der Adsorption von Benzol und CO auf einer Pt(111)-Einkristallfolie bei 300 K demonstriert.

Die für Benzol ermittelte Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie ist in sehr guter Übereinstimmung mit den mikrokalorimetrischen Messungen der Arbeitsgruppe um C. T. Campbell. Aus der massenspektrometrischen Untersuchung des Desorptionsverhaltens bei der Sättigungsbedeckung konnte ein präexponentieller Faktor für die Desorption abgeschätzt werden, welcher darauf hindeutet, dass sich der Übergangszustand kaum vom Grundzustand des adsorbierten Benzols unterscheidet.

Die Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie von CO auf Pt(111) konnte erstmalig mit einer bis dahin nicht erreichten Genauigkeit gemessen werden. Die Ergebnisse zeigen sowohl mit neueren quantenchemischen Rechnungen, als auch mit thermischen Desorptionsexperimenten eine deutlich bessere Übereinstimmung als die vorangegangenen mikrokalorimetrischen Untersuchungen der Gruppe um D. A. King. Für höhere Bedeckungsgrade findet sich nur dann eine sehr gute Übereinstimmung mit Desorptionsuntersuchungen, wenn ein bedeckungsgradabhängiger präexponentieller Faktor für die Auswertung der Desorptionsspektren herangezogen wurde. Daher ist der Grund für die Abweichungen zwischen den kalorimetrischen Daten und den TDS-Messungen hauptsächlich in der Bedeckungsgradabhängigkeit des präexponentiellen Faktors zu suchen. Darauf deuten auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten desorptionskinetischen Untersuchungen hin, welche auf einen stark eingeschränkten Übergangszustand bei der Sättigungsbedeckung schließen lassen und somit einen verringerten präexponentiellen Faktor bewirken.

Für zukünftige Experimente bietet die Variation des Adsorbens und des Adsorptivs vielfältige Möglichkeiten diverse Adsorptionsprozesse zu studieren. In Bezug auf das Adsorptiv wäre es interessant und naheliegend, substituierte Benzolderivate einzusetzen und so den Einfluss der Substituenten auf die Adsorptionsenthalpien zu studieren. Da jedoch z.B. alkylsubstituiertes Benzol zur Dehydrogenierung bei Raumtemperatur neigt, wären Messungen bei tiefen Temperaturen sinnvoll, wie dies mittlerweile von der Gruppe um C. T. Campbell realisiert wurde.^[8] Zusätzlich böte dies die Möglichkeit, Unterschiede in der Wärmekapazität zwi-

schen gasförmigen und adsorbierten Molekülen oder die Adsorptionsentropie bestimmen zu können.

Bezüglich des Adsorbens wäre eine Variation der Einkristallorientierung oder des Metalls selbst interessant, um die Struktursensitivität des Adsorptionsprozesses systematisch zu untersuchen. Auch die Verwendung von dotierten Einkristalloberflächen wäre denkbar, würde jedoch eine Erweiterung der Apparatur in Form eines Elektronenstrahlverdampfers oder eines Knudsenofens voraussetzen. Ebenfalls eine Erweiterung und gleichzeitig eine Bereicherung wäre der Einsatz von Infrarot-Reflektions-Absorption-Spektroskopie, um ergänzende Informationen über die Bindungsanordnung der Adsorbate auf der Oberfläche zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] de Saussure, T. *Ann. Phys.* **1814**, 47(6), 113.
- [2] Favre, P. A. *Ann. de chim. et de phys.* **1874**, 1, 209.
- [3] Chappuis, P. *Ann. Phys.* **1883**, 255(5), 21.
- [4] Roberts, J. K. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1935**, 152(1), 445.
- [5] Apker, L. R. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40(5), 846.
- [6] Hagstrum, H. D. *Rev. Sci. Instr.* **1953**, 24(12), 1122.
- [7] Langmuir, I. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 607.
- [8] Lytken, O.; Lew, W.; Campbell, C. T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37(10), 2172.
- [9] Ertl, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47(19), 3524.
- [10] Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M. *Surf. Sci.* **1982**, 114(2-3), 527.
- [11] Lytken, O.; Gottfried, J. M. *Bunsen-Magazin* **2011**, 13, 17.
- [12] Schießer, A.; Schäfer, R. *Rev. Sci. Instr.* **2009**, 80(8), 086103.
- [13] Schießer, A.; Hörtz, P.; Schäfer, R. *Surf. Sci.* **2010**, 604(23-24), 2098.
- [14] Brown, W. A.; Kose, R.; King, D. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98(2), 797.
- [15] Miller, J. B.; Siddiqui, H. R.; Gates, S. M.; Russell, J. N.; Yates, J. T.; Tully, J. C.; Cardillo, M. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87(11), 6725.
- [16] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Wiley-VCH, 2007.
- [17] Redhead, P. *Vacuum* **1962**, 12(4), 203.
- [18] Habenschaden, E.; Küppers, J. *Surf. Sci.* **1984**, 138(1), L147.
- [19] de Jong, A.; Niemantsverdriet, J. *Surf. Sci.* **1990**, 233(3), 355.
- [20] Comsa, G.; David, R. *Surf. Sci.* **1985**, 5(4), 145.
- [21] Kovář, M.; Dvorak, L.; Černý, S. *Appl. Surf. Sci.* **1994**, 74, 51.
- [22] Stuckless, J. T.; Starr, D. E.; Bald, D. J.; Campbell, C. T. *Phys. Rev. B* **1997**, 56(20), 13496.
- [23] Stuckless, J. T.; Starr, D. E.; Bald, D. J.; Campbell, C. T. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107(14), 5547.
- [24] Ihm, H.; Ajo, H. M.; Gottfried, J. M.; Bera, P.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108(38), 14627.
- [25] Gottfried, J. M.; Vestergaard, E. K.; Bera, P.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110(35), 17539.
- [26] Whatmore, R. W. *Rep. Prog. Phys.* **1986**, 49, 1335.

-
- [27] Borroni-Bird, C. E.; King, D. A. *Rev. Sci. Instr.* **1991**, 62(9), 2177.
- [28] Yeo, Y. Y.; Vattuone, L.; King, D. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106(1), 392.
- [29] Ajo, H. M.; Ihm, H.; Moilanen, D. E.; Campbell, C. T. *Rev. Sci. Instr.* **2004**, 75(11), 4471.
- [30] Proch, D.; Trickl, T. *Rev. Sci. Instr.* **1989**, 60(4), 713.
- [31] Judai, K.; Abbet, S.; Wörz, A. S.; Röttgen, M. A.; Heiz, U. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 229(1-2), 99.
- [32] Wang, T. T. *Ferroelectrics* **1982**, 41(1-4), 213.
- [33] Dargaville, T. R.; Celina, M.; Chaplya, P. M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43(11), 1310.
- [34] Yamamura, Y.; Tawara, H. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1996**, 62(2), 149.
- [35] Michely, T.; Teichert, C. *Phys. Rev. B* **1994**, 50(15), 11156.
- [36] Hörtz, P. *Diplomarbeit: Mikrokolorimetrische Untersuchung der Adsorption von aromatischen Molekülen auf polykristallinem Platin.*, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [37] Leavitt, P. K.; Thiel, P. A. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1990**, 8(1), 148.
- [38] Diaz, S. F.; Zhu, J. F.; Shamir, N.; Campbell, C. T. *Sens. Actuators, B* **2005**, 107(1), 454.
- [39] Maguire, L. P.; Szilagyi, S.; Scholten, R. E. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75(9), 3077.
- [40] Stuck, A.; Wartnaby, C. E.; Yeo, Y. Y.; Stuckless, J. T.; AlSarraf, N.; King, D. A. *Surf. Sci.* **1996**, 349(2), 229.
- [41] Evans, F. D.; Battino, R. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, 3(6), 753.
- [42] Guevremont, J. M.; Sheldon, S.; Zaera, F. *Rev. Sci. Instr.* **2000**, 71(10), 3869.
- [43] Kuhl, D. E.; Tobin, R. G. *Rev. Sci. Instr.* **1995**, 66(4), 3016.
- [44] Winkler, A.; Yates, J. T. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1988**, 6(5), 2929–2932.
- [45] Musket, R. G.; McLean, W.; Colmenares, C. A.; Makowiecki, D. M.; Siekhaus, W. J. *Appl. Surf. Sci.* **1982**, 10(2), 143.
- [46] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1992.
- [47] Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S. K.; Freund, H. *Gold Bulletin* **2004**, 37(1-2), 72.
- [48] King, D. A.; Wells, M. G. *Surf. Sci.* **1972**, 29(2), 454.
- [49] Kisliuk, P. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 3(1-2), 95.
- [50] Lytken, O.; Lew, W.; Harris, J. J. W.; Vestergaard, E. K.; Gottfried, J. M.; Campbell, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(31), 10247.
- [51] Fujita, T.; Kobayashi, W.; Oshima, C. *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37(2), 120.
- [52] Tsai, M. C.; Muettetries, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104(9), 2534.
- [53] Xu, C.; Tsai, Y. L.; Koel, B. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(2), 585.

-
- [54] Campbell, J. M.; Seimanides, S.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93(2), 815.
- [55] Haq, S.; King, D. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(42), 16957.
- [56] Lehwald, S.; Ibach, H.; Demuth, J. E. *Surf. Sci.* **1978**, 78(3), 577.
- [57] Cemic, F.; Dippel, O.; Hasselbrink, E. *Surf. Sci.* **1995**, 342(1-3), 101.
- [58] Somers, J.; Bridge, M. E.; Lloyd, D. R.; McCabe, T. *Surf. Sci.* **1987**, 181(3), L167.
- [59] Johnson, A. L.; Muetterties, E. L.; Stohr, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105(24), 7183.
- [60] Yimagawa, M.; Fujikawa, T. *Surf. Sci.* **1996**, 357(1-3), 131.
- [61] Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M. *Surf. Sci.* **1977**, 64(2), 393.
- [62] Liu, J.; Xu, M.; Nordmeyer, T.; Zaera, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99(16), 6167.
- [63] Campbell, C. T.; Ertl, G.; Kuipers, H.; Segner, J. *Surf. Sci.* **1981**, 107(1), 207.
- [64] Steininger, H.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Surf. Sci.* **1982**, 123(2-3), 264.
- [65] Seebauer, E. G.; Kong, A. C. F.; Schmidt, L. D. *Surf. Sci.* **1986**, 176(1-2), 134.
- [66] Whitman, L. J.; Ho, W. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90(11), 6018.
- [67] McCabe, R. W.; Schmidt, L. D. *Surf. Sci.* **1977**, 66(1), 101.
- [68] Kinne, M.; Fuhrmann, T.; Whelan, C. M.; Zhu, J. F.; Pantforder, J.; Probst, M.; Held, G.; Denecke, R.; Steinruck, H. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117(23), 10852.
- [69] Poelsema, B.; Palmer, R. L.; Comsa, G. *Surf. Sci.* **1984**, 136(1), 1.
- [70] Kelemen, S. R.; Fischer, T. E.; Schwarz, J. A. *Surf. Sci.* **1979**, 81(2), 440.
- [71] Lynch, M.; Hu, P. *Surf. Sci.* **2000**, 458(1-3), 1.
- [72] Zhang, C. J.; Baxter, R. J.; Hu, P.; Alavi, A.; Lee, M. H. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115(11), 5272–5277.
- [73] Bleakley, K.; Hu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(33), 7644.
- [74] Gajdoš, M.; Eichler, A.; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16(8), 1141.
- [75] Abild-Pedersen, F.; Andersson, M. P. *Surf. Sci.* **2007**, 601(7), 1747.
- [76] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, 59(11), 7413.
- [77] Falconer, J. L.; Madix, R. J. *J. Catal.* **1977**, 48(1-3), 262.
- [78] Taylor, J. L.; Weinberg, W. H. *Surf. Sci.* **1978**, 78(2), 259.

Danksagung

Ich bedanke mich bei all jenen, die durch ihre Hilfe und Unterstützung einen wesentlichen Anteil an der vorliegenden Arbeit haben. Insbesondere gilt mein Dank

... Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die exzellente Unterstützung und Betreuung, sowie die anregenden Diskussionen und Ideen.

... Herrn Prof. Dr. Peter Claus für die Übernahme des Korreferats.

... allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe: Mike Turra, Sascha Schäfer, Herrn PD Dr. Bernhard Kaiser, Ulrich Lumb, Benjamin Waldschmidt, Urban Rohrmann, Sven Heiles, Alik Kyriopoulos, Anna Thurner, Ali Shayeghi, Stephan Krähling und Peter Hörtz für die Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Atmosphäre.

... stellvertretend für die Werkstätten des Fachbereichs den Herren R. Gunkel, H. Jung und J. Ühlken, die auch spezielle Wünsche realisieren konnten - ohne ihre Arbeit wäre der Aufbau der Apparatur nicht möglich gewesen.

... Prof. Dr. Charlie T. Campbell (University of Washington, Seattle, WA), Prof. Dr. Michael Gottfried und Dr. Ole Lytken (Universität Marburg) für die freundschaftlich-kollegialen Diskussionen.

... meinen Freunden, die mich in letzter Zeit nur selten sahen.

... meinen Eltern, Reinhilde und Roland, sowie meinem Bruder Simon für ihre Unterstützung.

... last but not not least, meiner Frau Julia für ihr Verständnis, ihre ausdauernde Hilfsbereitschaft und vor allem ihren Zuspruch in Zeiten, in denen sich die Apparatur nicht kooperativ zeigte.

Alexander Schießer
Siemensstraße 8
64289 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 19.05.2011

Alexander Schießer
Siemensstraße 8
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 19.05.2011

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum 30. Dezember 1978 in Karlstadt am Main
Familienstand verheiratet
Adresse Siemensstraße 8, 64289 Darmstadt

Schulausbildung

1985-1986 Grundschule, Stetten
1986-1989 Grundschule, Thüngen
1989-1998 Johann-Schöner-Gymnasium, Karlstadt

Zivildienst

1998-1999 Zivildienst in Monschau/Eifel

Hochschulausbildung

2000-2002 Grundstudium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
09/2002 Vordiplom
2002-2003 Studienjahr an der Università degli Studi di Napoli Federico II, Italien
2003-2006 Hauptstudium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
08/2005-03/2006 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer
04/2006 Studienabschluss: Diplom-Ingenieur

Promotion

2006-2011 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer

Veröffentlichungen und Vorträge

05/2009 Posterpräsentation: *Adsorption of benzene and isopropanol on polycrystalline platinum*, Bunsentagung, Köln.
08/2009 Artikel: A. Schießer, R. Schäfer, *Versatile piezoelectric pulsed molecular beam source for gaseous compounds and organic molecules with femtomole accuracy for UHV and surface science applications*, Rev. Sci. Instr. **80**, 086103 (2009).
11/2009 Vortrag: *Microcalorimetric measurement of adsorption enthalpies*, Middle East Technical University, Ankara, Türkei.
09/2010 Artikel: A. Schießer, P. Hörtz, R. Schäfer, *Thermodynamics and kinetics of CO and benzene adsorption on Pt(111) studied with pulsed molecular beams and microcalorimetry*, Surf. Sci. **604**, 2098 (2010).

Darmstadt, den 19.05.2011